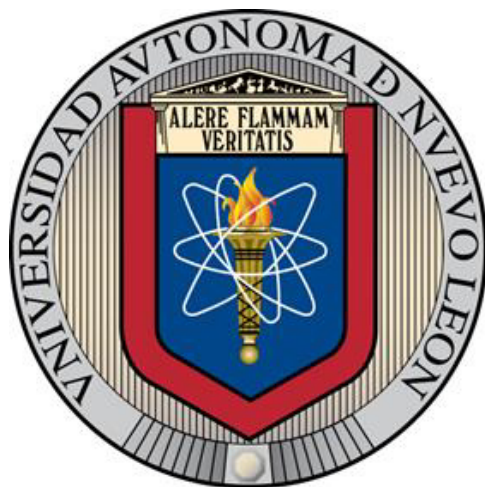


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**RECUBRIMIENTOS DE ZINC ELECTROLÍTICO EN MEDIOS
ÁCIDOS EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA**

POR

ADONAÍ ZAPATA GORDON

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA CON ESPECIALIDAD
EN ESTRUCTURAS**

JUNIO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**RECUBRIMIENTOS DE ZINC ELECTROLÍTICO EN MEDIOS ÁCIDOS
EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA**

POR

ADONAÍ ZAPATA GORDON

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA CON ESPECIALIDAD EN
ESTRUCTURAS**

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

Junio de 2016

Copyright © 2016 por Adonái Zapata Gordon.

Todos los derechos reservados.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTA DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Recubrimientos de zinc electrolítico en medios ácidos en la industria aeronáutica”**, realizada por el estudiante Adonái Zapata Gordon, matrícula 1757839 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ingeniería en Aeronáutica con orientación en Estructuras.

El comité de Tesis



Dr. Facundo Almeraya Calderón
Asesor



Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
Revisor



Dr. Gerardo Fajardo San Miguel
Revisor



Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Ciudad Universitaria, Junio de 2016.

Dedicatoria

Recuerdo aquellos días de locura
cuando emprendí esta nueva meta,
recuerdo que todos me apoyaron
sin condición alguna,
recuerdo una y otra y otra y otra ...

Es por ello que esta dedicación
es para todos y cada uno de ustedes
que hacen de sus sueños una realidad.

.

Agradecimientos

Es difícil mencionar a tantos seres que te acompañan en la formación y en la vida, que hacen de ti una mejor persona, un ser más integro, más responsable, donde siempre se presentan obstáculos que debemos enfrentar y resolver, éxitos o fracasos, todos nos enseñan algo importante que debemos saber distinguir.

Agradezco a Dios porque es mi amigo leal y constante que siempre me está guiando incondicionalmente.

A mis padres, hijos y familiares por su inquebrantable dedicación en forjar un mundo de oportunidades y éxitos en el camino de mi vida.

A Gisela Salazar Álzate, la mujer que me ha acompañado y que aun desvela mi corazón.

Al Dr. Facundo Almeraya Calderón por forjar, guiar y transmitir sus conocimientos y creer en mí como su estudiante.

A la Dra. Citlalli Gaona Tiburcio por ser mi primer guía en el camino de poder ser un magister en un país diferente.

Al Dr. Francisco Humberto Estupiñán López por su constante apoyo en la ciencia a que hoy me enfrento.

Al Dr. José Ángel Cabral Miramontes por compartir sus conocimientos en el campo de la aeronáutica y los materiales.

Al Dr. José Luis Tristancho Reyes por motivar y darme la oportunidad de hacer mis estudios en el extranjero.

A la Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo por el apoyo continuo en el desarrollo de la maestría y demás actividades académicas.

Al grupo de deterioro e integridad de materiales compuestos por el excelente equipo de trabajo.

A todos los profesores que participaron y que hicieron parte de mi formación en la ciencia de la aeronáutica.

A mis compañeros, amigos, que una u otra forma aportaron su granito de arena.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por brindar los conocimientos en aeronáutica y ciencias de materiales.

A la Rectoría de la Universidad Autónoma de Nuevo León por la labor continúa por mejorar la educación superior.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), Organización de Estados Americanos (OEA) y la Agencia Mexicana de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AMEXCID) por el financiamiento total del posgrado y creer en los estudiantes extranjeros.

Finalmente a alguien que nos dió la oportunidad de estudiar, de aprender, de compartir, de sufrir, de ganar, de perder, que nos da la oportunidad de continuar, Gracias mil Gracias a mi UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN.

Resumen

En la presente investigación se realizó el proceso de electrodeposición o recubrimiento de zinc electrolítico para aplicaciones en la industria aeronáutica; en un subproceso de lámina continua sobre un sustrato ferroso con un arreglo de tres electrodos, dos ánodos de barra de Zinc al 99% a los extremos y un cátodo de acero 1018 al centro, conectados eléctricamente por un rectificador de potencial y corriente, además de una conexión electrolítica acuosa química de dos soluciones donde sus principales componentes son Sulfato de Zinc hepta-hidratado $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Solución A) y Cloruro de Zinc ZnCl_2 (Solución B), de las cuales se obtuvo diferentes curvas de espesores contra tiempo según la densidad de corriente y los parámetros inherentes como temperatura, pH, agitación. Las muestras se observaron con microscopia electrónica de barrido MEB para control de su morfología superficial y trasversal, así mismo observar la forma de la microestructura y tamaño del grano y determinar espesor del recubrimiento; así como espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDS para determinar elementos del recubrimiento.

Por otro lado la electroquímica permite hacer diferentes análisis y estudios del comportamiento de materiales desnudos o con recubrimientos metálicos, plásticos, poliméricos, cerámicos entre otros. En este trabajo se estudia el comportamiento de la corrosión del recubrimiento de zinc electrolítico en medios ácido con espesores entre 1 y 10 μm , evaluados en agua destilada H_2O y cloruro de sodio NaCl al 5% en peso. Para la caracterización electroquímica de corrosión se utilizó las técnicas de curvas de polarización potenciodinámicas CPP y espectroscopia de impedancia electroquímica EIE, donde se usó una celda para placa plana para evaluación de la corrosión a través de un potencióstato/galvanostato/ZRA con un arreglo de tres electrodos; electrodo de calomel como referencia (SCE), platino como auxiliar y las muestras a evaluar como electrodos de trabajo. Donde se encontró una notable reducción en la cinética o velocidad de corrosión de 0,3102 mm/año en la lámina desnuda a 0,0203 mm/año en la placa con menor espesor de zinc.

Este estudio se observa como los recubrimientos de zinc aumentan la resistencia a la corrosión, son procesos simples, de bajo costo y pueden ser aplicados a la industria automotriz y aeronáutica en procesos de lámina continua.

Abstract

In this research the process of electrodeposition or electrolytic zinc coating for application in the aviation industry was made; on a thread of continuous sheet on a ferrous substrate with an array of three electrodes, two anodes bar Zinc 99% at the ends and a cathode of steel 1018 center, electrically connected by a rectifier of potential and current, in addition to an electrolytic aqueous chemistry of two solutions where the main components are zinc sulphate hepta-hydrate $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Solution A) and zinc chloride ZnCl_2 (solution B), of which different thicknesses versus time curves are obtained according to the current density and inherent parameters as temperature, pH, agitation. Samples were observed with scanning electron microscopy SEM to control its surface and transverse morphology, also observe the shape of the microstructure and grain size, and determine coating thickness, and energy dispersive spectroscopy X-ray EDS to determine elements of the coating.

On the other hand the electrochemical allows different analyzes and studies the behavior of bare metal and coatings, plastics, polymer, ceramic and others. In this work the behavior of corrosion of electrolytic zinc coating thicknesses in acid media 1 and 10 μm evaluated in distilled water H_2O and NaCl 5% sodium chloride by weight is analyzed. For electrochemical characterization of corrosion techniques potentiodynamic polarization curves PPC and electrochemical impedance spectroscopy EIS, where was used cell for flat plate for evaluation of corrosion through a potentiostat/galvanostat/ZRA an arrangement of three was used for electrochemical characterization of corrosion electrodes; calomel reference electrode (SCE), and platinum as auxiliary samples evaluated as working electrodes. Where they found a significant reduction in the kinetics or corrosion rate of 0.3102 mm/year in the film naked 0.0203 mm/year at the plate with reduced thickness of zinc.

This study is seen as zinc coatings increase resistance to corrosion processes are simple, inexpensive and can be applied to the automotive and aviation industry processes of continuous sheet.

Tabla de Contenido

1.	Capítulo 1	1
1.1.	Introducción	1
1.2.	Hipótesis.....	2
1.3.	Objetivos	2
1.3.1.	Objetivo General	2
1.3.2.	Objetivos específicos	3
1.4.	Justificación.....	3
1.5.	Delimitación.....	4
2.	Capítulo 2.....	6
2.1.	Conceptos generales.....	6
2.1.1.	Recubrimiento	6
2.1.2.	Clasificación de los recubrimientos	7
2.1.3.	Recubrimientos metálicos	8
2.1.3.1.	Recubrimientos químicos o por inmersión en caliente	8
2.1.3.2.	Recubrimientos electroquímicos o electrolíticos	11
2.1.4.	Desengrasado	13
2.1.5.	Decapado.....	13
2.1.6.	Corrosión.....	14
2.1.7.	Electrodeposición	15
2.1.8.	Capa pasivante o pasivación	15
2.2.	Corrosión en la aeronáutica.....	16
2.2.1.	Control de la corrosión.....	16
2.2.2.	Tipos, formas y factores de la corrosión en aeronaves	16
2.2.2.1.	Ataque químico Directo	16
2.2.2.2.	Ataque Electroquímico	17
2.2.2.3.	Formas de corrosión.....	17
2.2.2.4.	Factores que afectan a la corrosión	18
2.2.3.	La corrosión de metales ferrosos en aeronaves.....	19

2.2.4.	Contacto de diferentes metales	20
2.2.5.	Límites a la corrosión.....	21
3.	Capítulo 3.....	22
3.1.	Deposición electrolítica.....	22
3.1.1.	Conductividad	23
3.1.2.	Deposición química.....	24
3.1.3.	Oxidación	25
3.1.4.	Óxidos protectores - Óxidos no protectores.....	25
3.1.5.	Ecuación de Nernst	26
3.1.6.	Cinética electrolítica o electroquímica.....	27
3.1.7.	Potencial y corriente de corrosión.....	29
3.1.8.	Diagrama de Evans	29
3.2.	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	32
3.2.1.	Análisis y presentación de datos.	34
3.2.2.	Gráfico de Nyquist.	34
3.2.3.	Gráficos de Bode.....	35
3.3.	Curvas de polarización potenciodinámicas	36
3.3.1.	Extrapolación de Tafel	37
3.4.	El Zinc.....	37
3.4.1.	Propiedades físicas y químicas.....	38
3.4.2.	Utilización y fundamentos básicos del zinc electrolítico como protector de la corrosión.....	39
3.4.3.	Zincado alcalino (cianuros).....	41
3.4.4.	Zincado ácido.....	41
3.5.	Electrodeposición de Faraday	44
3.6.	Aplicaciones y procesos de fabricación	45
4.	Capítulo 4.....	47
4.1.	Diseño de la celda electrolítica	47
4.2.	Selección Área Catódica.	48
4.3.	Preparación Solución Electrolítica.....	49

4.3.1.	Densidad de Corriente y tiempos	50
4.4.	Diagrama del Proceso de Electrozincado.....	52
4.4.1.	Descripción del Proceso.....	52
4.5.	Matriz de Experimentación	58
4.5.1.	Nomenclatura	58
4.6.	Caracterización de recubrimientos electrozincados.....	60
4.6.1.	Espesores por ultrasonido.	60
4.6.2.	Microscopia electrónica de barrido (MEB).	60
4.6.3.	Prueba acelerada de corrosión (Cámara de Niebla Salina)	60
4.6.4.	Pruebas de adherencia de recubrimiento.....	61
4.7.	Técnicas electroquímicas	62
4.7.1.	Selección Celda y preparación de electrodos.....	62
4.7.2.	Curva de polarización potenciodinámica CPP.....	63
4.7.2.1.	Rectas de Tafel.....	63
4.7.3.	Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE	64
5.	Capítulo 5.....	66
5.1.	Solución electrolítica - solución A (Sulfatos)	66
5.1.1.	Espesores (Ultrasonido)	66
5.1.2.	Morfología Superficial (MEB).....	79
5.1.3.	Morfología Transversal (MEB).....	83
5.1.4.	Prueba acelerada de corrosión.....	86
5.1.5.	Adherencia	89
5.1.6.	Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE	91
5.1.7.	Curvas de polarización potenciodinámicas CPP.....	95
5.2.	Solución Electrolítica – Solución B (Cloruros)	99
5.2.1.	Espesores (Ultrasonido)	99
5.2.2.	Morfología Superficial (MEB).....	101
5.2.3.	Microscopia Transversal (MEB).....	105
5.2.4.	Prueba acelerada de corrosión.....	108
5.2.5.	Adherencia	109

5.2.6.	Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE	112
5.2.7.	Curvas de polarización potenciodinámicas CPP.....	116
6.	Conclusiones	120
8.	Bibliografía	122
9.	Apéndices.....	127
9.1.	Apéndice A, Pág. 129.....	127
9.2.	Apéndice B Pág. 134.....	127
9.3.	Apéndice C Pág. 155.....	127
9.4.	Apéndice D Pág. 158.....	127
9.5.	Apéndice E Pág. 170.....	127
9.6.	Apéndice F Pág. 173	127
10.	Vita.....	128

Lista de tablas

Tabla 2.1. Materiales que requieren aislamiento [12].....	20
Tabla 3.1. Aplicaciones en estudios de impedancia [22].....	33
Tabla 3.2. Propiedades físicas del zinc	38
Tabla 3.3. Características de una solución electrolítica ácida.....	42
Tabla 3.4. Características, normas, espesores, curado, consideraciones etc, según el proceso de fabricación. [31], [32], [33] y [34].....	46
Tabla 4.1. Composición de la solución A y condiciones de operación.....	49
Tabla 4.2. Composición de la solución B y condiciones de operación.....	50
Tabla 4.3. Intensidades de corriente.	51
Tabla 4.4. Tiempos de exposición.....	51
Tabla 4.5. Ejemplo de matriz de experimentación.....	52
Tabla 4.6. Identificación de en densidad de corriente y tiempo.....	58
Tabla 4.7. Identificación en tipo de agitación y distancia ánodo – cátodo	59
Tabla 5.1. Matriz de espesores solución A	67
Tabla 5.2. Parámetros cámara de niebla salina solución A.....	86
Tabla 5.3. Proceso inicial cámara de niebla salina solución A	86
Tabla 5.4. Resultados cámara de niebla salina solución A	88
Tabla 5.5. Resultados prueba de adherencia solución A.....	90
Tabla 5.6. Resultados prueba de adherencia solución A.....	91
Tabla 5.7. Matriz de espesores solución B.....	99
Tabla 5.8. Resultados cámara de niebla salina solución B	109
Tabla 5.9. Resultados prueba de adherencia solución B.....	111
Tabla 5.10. Resultados prueba de adherencia solución B.....	112

Lista de figuras

Figura 1.1. Costos de operación de una aerolínea [1]	1
Figura 1.2. Contaminación del aire [3]	4
Figura 1.3. Dióxido de nitrógeno [2]	4
Figura 2.1. Esquema de un recubrimiento	7
Figura 2.2. Clasificación de los recubrimientos [5]	7
Figura 2.3. Soporte con guías en acero pavonado de avión [6]	9
Figura 2.4. Acople engranaje niquelado de una aeronave [6]	9
Figura 2.5. Pernos Torr avellanados con fosfatado	10
Figura 2.6. Tornillos hexagonal tropicalizado. [7]	10
Figura 2.7. Pernos galvanizados. [7]	11
Figura 2.8. Estructura de un ala anodizada de A350 [8]	11
Figura 2.9. Conector adaptador BNC cromado. [7]	12
Figura 2.10. Conectores eléctricos cobrizados. [7]	12
Figura 2.11. Clasificación decapados [4]	14
Figura 2.12. Corrosión en alabes de turbina por picadura [11]	15
Figura 2.13. Corrosión electroquímica	17
Figura 2.14. Formas de corrosión a) superficial, b) superficial filiforme,	18
Figura 2.15. Corrosión en pernos y estructuras aeronáuticas. [12]	19
Figura 3.1. Representación de un circuito eléctrico simple [9]	23
Figura 3.2. Serie de fuerza electromotriz [14]	27
Figura 3.3. Representación lineal de la ecuación de Tafel. [9]	30
Figura 3.4. Representación del zinc con desviación	31
Figura 3.5. Diagrama de Evans del zinc	31
Figura 3.6. Circuito equivalente de Randles. [16]	32
Figura 3.7. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{SOL}), a diferentes frecuencias ($R_{SOL} = 10 \text{ ohm}$, $R_{TC} = 100 \text{ } \Omega$, $C_{DL} =$	

1.0 $\mu F cm^{-2}$, f máxima = 10^4 Hz, f mínima = 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta o disminuye la frecuencia. [16].....	32
Figura 3.8. Gráfico de Bode de $ Z $ vs f, correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{TC} , C_{DL} y R_{SOL} (Figura 3.7).....	35
Figura 3.9. Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f, correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{TC} , C_{DL} y R_{SOL} . (Figura 3.7).....	36
Figura 3.10. Metal y mineral de zinc	38
Figura 3.11. Efecto del pH en la corrosión del zinc.....	39
Figura 3.12. Esquema procesos electrozincados.....	40
Figura 3.13. Eficacia catódica del zinc	43
Figura 3.14. Métodos de aplicación de Zinc [30]	45
Figura 4.1. Dimensiones de la celda	47
Figura 4.2. Celda electrolítica construida	48
Figura 4.3. Dimensiones del cátodo o sustrato	49
Figura 4.4. a)Pretratamiento mecánico, b)Desengrase, c)Decapado, d)Electrozincado, e)Activación de ánodos, f)Enjuague y secado	55
Figura 4.6. Proceso de experimentación de electrozincado por pasos.....	57
Figura 4.6. Estructura de nomenclatura utilizada.....	59
Figura 4.7. a) Espesores por ultrasonido, b) Cámara de niebla salina, c) Microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-5800, d) Equipo Elcometer para adherencia.....	61
Figura 4.8. Montaje de celda y muestras con recubrimiento	63
Figura 5.1. Grafica de tiempo contra espesores solución A.....	79
Figura 5.2. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.	81
Figura 5.3. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.	82
Figura 5.4. Morfología transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min	84

Figura 5.5. Morfologías transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min	85
Figura 5.6. Matriz de exposición a cámara de niebla salina solución A.....	87
Figura 5.7. Matriz para prueba de adherencia solución A	89
Figura 5.8. Resultados impedancia de lámina desnuda en H ₂ O.....	92
Figura 5.9. Resultados impedancia de muestra A1 en H ₂ O	92
Figura 5.10. Resultados impedancia de lámina desnuda en NaCl 5%	93
Figura 5.11. Resultados impedancia de muestra A1 en NaCl 5%	94
Figura 5.12. Comparación de impedancia en lámina desnuda, muestra A1, A3 y A5 en NaCl	94
Figura 5.13. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en H ₂ O	95
Figura 5.14. Resultados curvas de polarización de muestra A1 en H ₂ O.....	96
<i>Figura 5.15. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra A1, A3 y A5 en H₂O</i>	<i>96</i>
Figura 5.16. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en NaCl.....	97
Figura 5.17. Resultados curvas de polarización de muestra A1 en NaCl	98
<i>Figura 5.18. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra A1, A3 y A5 en NaCl.....</i>	<i>98</i>
Figura 5.19. Grafica de densidad de corriente contra espesor solución B	100
Figura 5.20. Grafica de tiempo contra espesor solución B	101
Figura 5.21. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.	103
Figura 5.22. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.	104
Figura 5.23. Morfología transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.	106
Figura 5.24. Morfología transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm ² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min	107
Figura 5.25. Matriz de exposición a cámara de niebla salina solución B	108
Figura 5.26. Pasos prueba de Adherencia solución B.....	110

Figura 5.27. Matriz para prueba de Adherencia solución B	110
Figura 5.28. Resultados impedancia de lámina desnuda en H ₂ O.....	113
Figura 5.29. Resultados impedancia de muestra B1 en H ₂ O	113
Figura 5.30. Resultados impedancia de lámina desnuda en NaCl 5%	114
Figura 5.31. Resultados impedancia de muestra B1 en NaCl 5%.....	115
Figura 5.32. Comparación de impedancia en lámina desnuda, muestra B1, B2 y B4 en NaCl	115
Figura 5.33. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en H ₂ O	116
Figura 5.34. Resultados curvas de polarización de muestra B1 en H ₂ O.....	117
<i>Figura 5.35. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra B1, B2 y B4 en H₂O</i>	<i>117</i>
Figura 5.36. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en NaCl.....	118
Figura 5.37. Resultados curvas de polarización de muestra B1 en NaCl	119
<i>Figura 5.38. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra B1, B2 y B4 en NaCl.....</i>	<i>119</i>

Capítulo 1

1.1. Introducción

La industria aeronáutica en las últimas décadas en México ha realizado avances significativos en la fabricación de componentes aeronáuticos, como ejemplo están los materiales de uso aeronáutico, más específicamente en este estudio los métodos para proteger y alargar la vida útil de las aeronaves, uno de ellos son los recubrimientos que incrementan el tiempo de vida significativamente, para este análisis se plantea utilizar el zinc como material de protección para componentes con alto contenido de hierro debido a que es un proceso muy económico, además de proteger los materiales y reducir los costos de mantenimiento el cual representa aproximadamente el 10% anual de valor del costo de operaciones de una aeronave [1]. Figura 1.1.

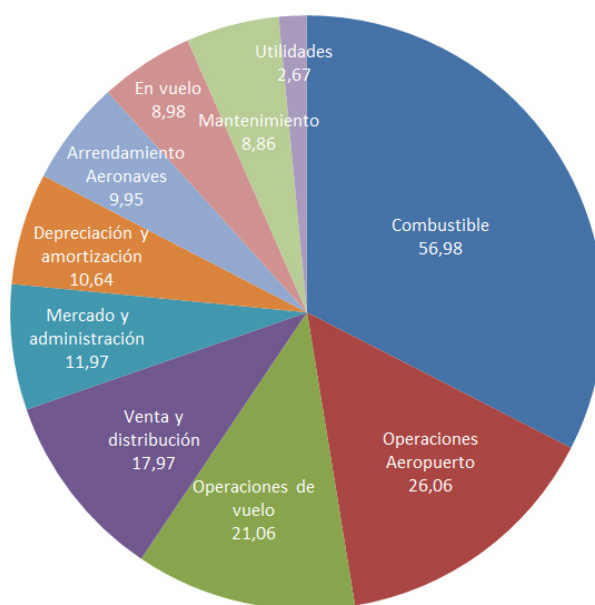


Figura 1.1. Costos de operación de una aerolínea [1]

La electrodeposición es un método para recubrir materiales (Metales) u objetos con una fina película de otro material (Metal), el principio de este proceso es la electrolisis, conformada por cuatro (5) elementos principales: una solución electrolítica, un ánodo (Zn, Al, etc), un cátodo (Aceros, Aluminios, etc) y una fuente de energía eléctrica (Corriente y Potencial), además de una celda para electrolisis. El objetivo del proceso es lograr una fina y homogénea capa de partículas desprendidas desde el ánodo hacia el cátodo controlando variables como: potencial, corriente, distancia, tiempo, pH, agitación de la solución, eficiencia de la solución y finalmente la morfología y espesor deseado según la aplicación.

1.2. Hipótesis

En los recubrimientos de zinc electrolítico se deben obtener los parámetros del proceso de depositación, propiedades morfológicas aceptables, espesores adecuados según la aplicación, además de las variables de las técnicas de curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electrolítica y la vida útil con base a la exposición salina de los recubrimientos en lámina para fabricación de componentes aeronáuticos. En el proceso del recubrimiento se buscara obtener espesores abajo de 3 micrómetros teniendo en cuenta las características de la solución electrolítico, el suministro de corriente y potencial, el área de exposición, la distancia anódica – catódica, la temperatura y el pH del sistema, con el objeto de lograr una protección a la degradación del material base.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Con el proceso de electrolisis se obtendrá un recubrimiento de zinc (electrozincado), con espesores menores de 5 micrómetros en lámina continua para diversos componentes aeronáuticos.

1.3.2. Objetivos específicos

- Caracterización de muestras comerciales con recubrimiento de zinc electrolítico con técnicas electroquímicas (ASTM G5, G59 y G102), microscopia óptica de barrido (ASTM F1375) y pruebas aceleradas de corrosión “Cámara de niebla salina” (ASTM B117).
- Cálculo teórico para parametrizar las variables en el recubrimiento del zinc electrolítico (Leyes de Faraday).
- Diseño y construcción de una celda para recubrimientos con zinc electrolítico, con distancia ánodo – cátodo variable y delimitación del tamaño de electrodos,
- Identificar parámetros fijos de potencial, distancia, pH, temperatura, humedad y la solución electrolítica del proceso de depositación del zinc.
- Seleccionar variables de corriente, tiempo y espesor del proceso de depositación del zinc.
- Caracterizar los recubrimientos realizados mediante inspección visual, morfología superficial y transversal (ASTM F1375) por microscopia electrónica de barrido, tamaño de espesor (ASTM E797), adherencia (ASTM D3359) y resistencia a la corrosión (ASTM B117).
- Determinar los parámetros electroquímicos por las técnicas de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia (ASTM G5, G59 y G102).

1.4. Justificación

La Organización Mundial de la Salud OMS y la Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio NASA han realizado diferentes estudios, en la Figura 1.2 y 1.3 se muestra la contaminación del aire de partículas finas en partes por millón con 2.5 μm o menor en diámetro que es alrededor de la décima parte de la fracción de un cabello humano. [2] [3] Estas partículas pueden atravesar las defensas normales del cuerpo y provocar enfermedades mortales. Es por esta razón que este proyecto busca realizar un recubrimiento de espesores micrométricos con el objeto de reducir el peso de las aeronaves y hacer que se consuma menos combustible en su operación, además, de

incrementar la vida útil de los componentes en la industria aeronáutica e innovar en un nuevo proceso de manufactura.

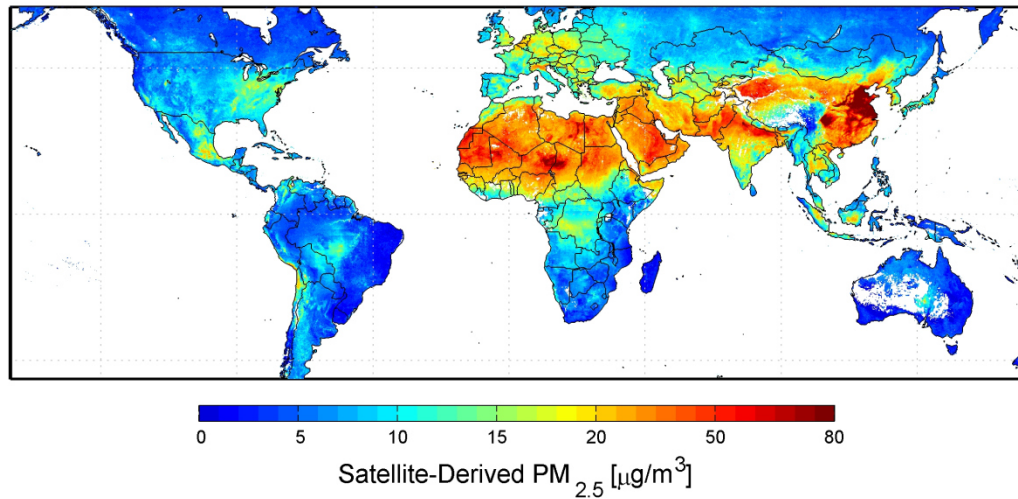


Figura 1.2. Contaminación del aire [3]

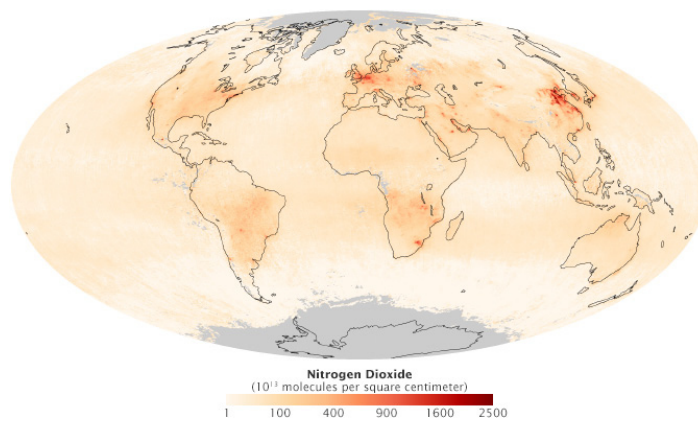


Figura 1.3. Dióxido de nitrógeno [2]

1.5. Delimitación

Con base a la investigación propuesta se implementó el proceso de depositación de Zinc electrolítico en materia prima y componentes finales de la industria aeronáutica, además de validación de resultados con normatividades, ensayos, técnicas y referencias como: medición de espesores, caracterización microestructura, curvas electroquímicas, pruebas aceleradas de corrosión y algunas propiedades mecánicas.

En la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la UANL, se utilizó la siguiente infraestructura científica para realizar las pruebas de laboratorio:

- Equipos e instrumentos de laboratorio
- Microscopio Óptico, Estereoscopio y Microscopio Electrónico de Barrido
- Cámara de Niebla Salina
- Potenciostatos /galvanostatos /ZRA
- pHmetros
- Medidor de espesores de ultrasonido

Capítulo 2

A través de la historia el uso de los recursos naturales ha aumentado exponencialmente y más aún en el último siglo, donde se han desarrollado diferentes aplicaciones y nuevos materiales en diferentes industrias, como ejemplo en la industria aeronáutica y aeroespacial, donde la necesidad por crear componentes más ligeros y duraderos ha hecho que se requieran nuevos procesos, como los recubrimientos a los materiales base.

2.1. Conceptos generales

Para comprender más a fondo el papel que desempeñan los recubrimientos en los componentes de la industria se requiere conocer de algunos de los fundamentos y conceptos básicos como: recubrimiento, corrosión, electrodeposición entre otros.

2.1.1. Recubrimiento

Es un material el cual es depositado sobre otro material (sustrato) u objeto. Este material tiene como propósito hacer generar una barrera para mejorar alguna(s) propiedades de la superficie del objeto a recubrir como: aislante térmico, características dieléctricas, barrera acústica, adhesión, mojabilidad, resistencia a la corrosión, el desgaste y/o rayadura o simplemente por estética. Los recubrimientos en su gran mayoría es parte fundamental en la funcionalidad de un producto terminado. En la Figura 2.1 se muestra un esquema básico de los diferentes recubrimientos que puede llevar un componente. [4]

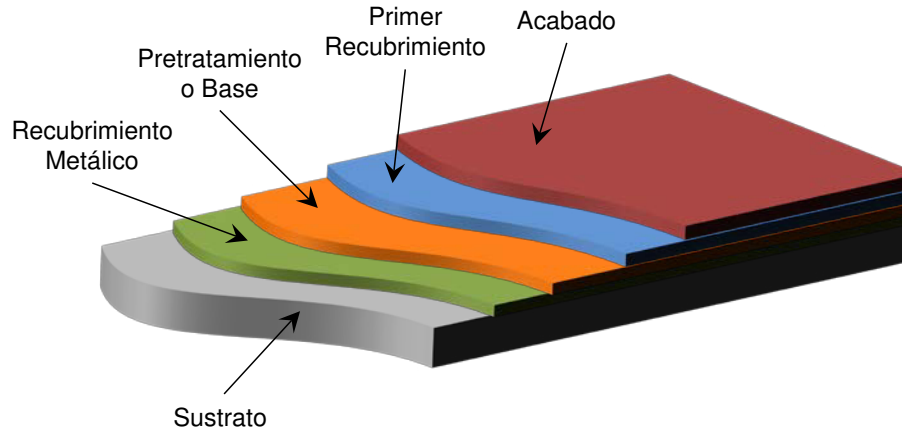


Figura 2.1. Esquema de un recubrimiento

Como control en el proceso los recubrimientos realizados pueden ser medidos y estandarizados utilizando métodos de medición de espesor, adherencia y uniformidad. Los recubrimientos son aplicados mediante procesos en forma de sólidos, líquidos o gases.

2.1.2. Clasificación de los recubrimientos

Los recubrimientos se pueden clasificar bajo diferentes parámetros y características según el tipo de investigación y el material a usar, sin embargo los podemos clasificar de forma general según la Figura 2.2.

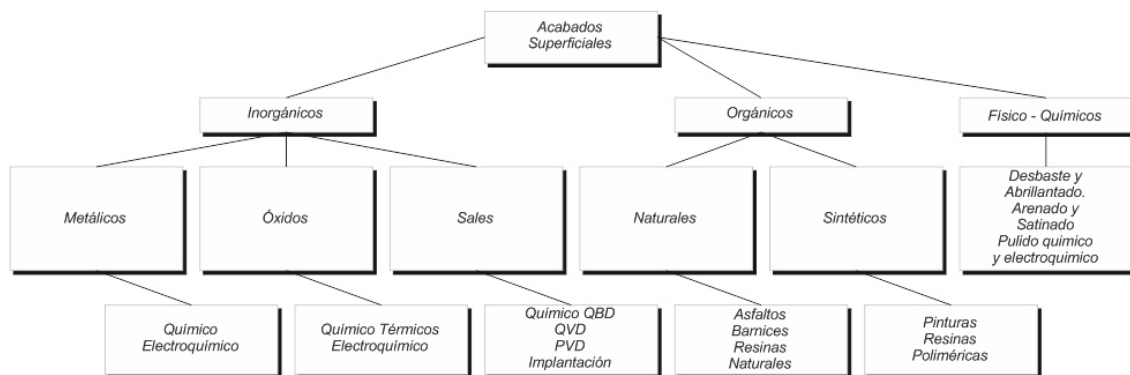


Figura 2.2. Clasificación de los recubrimientos [5]

- Los recubrimientos inorgánicos proporcionan acabados tersos y duraderos, los más usados son el vidrio y los cerámicos.
- Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficies delgadas en materiales del sustrato. Un ejemplo de estos son los recubrimientos de pinturas.
- Los recubrimientos metálicos se aplican mediante capas finas que separen el ambiente corrosivo del metal, es decir que puedan servir como ánodos sacrificables que puedan ser corroídos en lugar del metal subyacente.

2.1.3. Recubrimientos metálicos

Consiste en una capa de metal delgada, que cubre a un metal o aleación con proporción de metal elevada. Los recubrimientos metálicos normalmente son utilizados como un pre proceso para un acabado final, es decir generar una barrera fina de metal para evitar deterioros bien sea por ataques agresivos del medio ambiente, desgaste, calor, humedad entre otros. Las impurezas del elemento a recubrir son debido a etapas anteriores como fabricación, almacenamiento o manipulación, las cuales se clasifican en orgánicas e inorgánicas como: aceites, óxidos, laminados, mecanizados entre otros.

Para adecuar la superficie se requiere de dos etapas fundamentales: el desengrasado y decapado. [4]

2.1.3.1. Recubrimientos químicos o por inmersión en caliente

Pavonado

Este proceso consiste en generar una capa superficial y muy fina en aceros de magnetita, óxido ferroso-diférrico (Fe_3O_4) según la Figura 2.3, con el objeto de evitar una rápida corrosión y dar un aspecto estético. Para este recubrimiento existen dos métodos de pavonado: el alcalino (caliente) y el ácido (frío). El ácido es muy fácil de obtener y permite hacerlo en poco tiempo, sin embargo, el alcalino da mejor durabilidad y calidad, pero es más costoso.



Figura 2.3. Soporte con guías en acero pavonado de avión [6]

Niquelado

Consiste en la aplicación de una capa de níquel Figura 2.4 en la superficie de un componente u objeto con la finalidad de mejorar la resistencia a la corrosión, base para otro proceso y/o simplemente para un acabado esbelto. El niquelado se puede aplicar por dos métodos: químico, se emplea reacciones químicas para formar la película de níquel y electrolítico donde se emplean fuentes de potencial y corriente para electrodepositar el níquel, generalmente puro.



Figura 2.4. Acople engranaje niquelado de una aeronave [6]

Fosfatado

Este proceso está basado en una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) y sales de fosfato, las cuales reaccionan químicamente con la superficie del material, generalmente aceros, el cual crea una capa de fosfato no soluble cristalina, este proceso se aplica por aspersión o inmersión y se considera una forma de pasivación, que controla la

corrosión, mejora la lubricación y el acabado en posprocesos. Los recubrimientos fosfatados pueden ser aplicados también en otros metales, como aluminio, cinc, cadmio y estaño, Figura 2.5.



Figura 2.5. Pernos Torx avellanados con fosfatado

Tropicalizado

Un doble recubrimiento de la aplicación del Zinc (galvanizado) y la posterior aplicación de un cromado hace que los objetos adquieran mejores propiedades, sin embargo lo hace más costoso, ello depende de la aplicación, el tropicalizado es un recubrimiento de apariencia ocre iridiscente, Figura 2.6, que aumenta la resistencia a la corrosión de las piezas galvanizadas.



Figura 2.6. Tornillos hexagonal tropicalizado. [7]

Zincado químico (galvanizado)

El proceso de zincado se obtiene por procesos químicos o electrolíticos. En el químico los componentes de metal se sumergen en una solución de zinc líquido a una temperatura de fusión de 900° a 950° Celsius, donde se obtiene un galvanizado por

inmersión, Figura 2.7 . Otro método es absorción de zinc como polvo, seguido de un adecuado horneado (sheradización), o se pulveriza a presión (metalización). Esto con el propósito de proteger el sustrato de la corrosión y dar un mejor aspecto visual.



Figura 2.7. Pernos galvanizados. [7]

Esta forma de protección a través de una historia de más de 150 años ha sido la más utilizada debido a fiabilidad y economía en la protección del acero contra la corrosión, donde representa aproximadamente el 50% del consumo actual de zinc a nivel mundial.

2.1.3.2. Recubrimientos electroquímicos o electrolíticos

Anodizado

Es un proceso electrolítico de pasivación natural que presenta el aluminio, donde se genera una capa de óxido de aluminio (alúmina Al_2O_3) protectora. Sin embargo, para hacer que el espesor sea controlado se requiere de un tratamiento electroquímico suministrando corriente eléctrica a través de un electrolito, donde se pueden obtener espesores desde las $5\mu\text{m}$ hasta las $20\mu\text{m}$ dependiendo la aplicación, Figura 2.8.

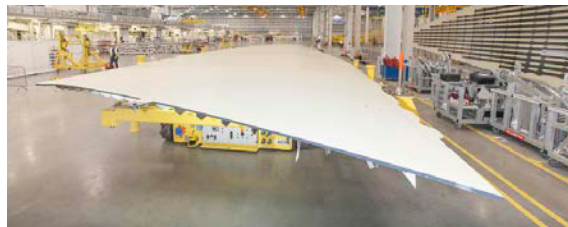


Figura 2.8. Estructura de un ala anodizada de A350 [8]

Como ejemplo: Ambientes interiores y suaves (de $5\text{-}7\mu\text{m}$ es suficiente), ambientes exteriores y duros (de unas $15\mu\text{m}$), ambientes marinos y extremos (de $20\mu\text{m}$ aproximadamente).

Estañado

A través de una solución electrolítica en piezas metálicas se puede obtener una fina capa de estaño en sustratos como: acero, cobre, latón o zamak, el cual aumente la resistencia a la corrosión, el desgaste y mejora la soldabilidad.

Cromado

El cromo es un material que permite ser aplicado a metales y polímeros mediante la galvanoplastia electrolítica, dando al objeto una fina capa con el objeto de mejorar propiedades como: la resistencia a la corrosión, desgaste, rugosidad más fina, incrementa su dureza superficial y un aspecto decorativo, Figura 2.9.



Figura 2.9. Conector adaptador BNC cromado. [7]

Cobrizado

El cobrizado tiene como propósito principal aumentar la conductividad eléctrica, es de aspecto rojizo brillante, Figura 2.10, y también es un proceso electrolítico de inmersión en una solución alcalina y/o ácida, este proceso se puede aplicar a aceros, bronce, zamak, latón entre otros.



Figura 2.10. Conectores eléctricos cobrizados. [7]

Zincado electrolítico (Electrozincado)

Electrozincado se conoce como la aplicación de una fina capa micrométrica de zinc a través de un proceso electrolítico ácido o alcalino. La diferencia entre ambos es que en el alcalino se utilizan compuestos con cianuro, altamente tóxicos, debido a ello se ha incrementado la utilización de la solución ácida, a pesar de requerir mayor control de la composición y la pureza. Este tema se amplía en el capítulo 3. [9]

2.1.4. Desengrasado

Este proceso tiene como objeto eliminar las impurezas de tipo orgánico como aceites, grasas y polvos, los desengrasantes según el tipo de tratamiento o proceso requerido se clasifica en:

- Pirogeneración
- Disolventes orgánicos
- Medios alcalinos

2.1.5. Decapado

El proceso de decapado se requiere con el propósito de eliminar óxidos, principalmente los generados por el contenido de hierro en los metales, esta etapa se puede realizar por dos procedimientos: el químico y el mecánico, Figura 2.11.

Los óxidos más comunes en un proceso de decapado son Oxido Ferroso (FeO) conocido por calamina; Oxido Ferroso – Férrico (Fe_3O_4), de color negro, conocido como magnetita y Oxido Férrico (Fe_2O_3), conocido como hematita, de color ocre oscuro. [10]

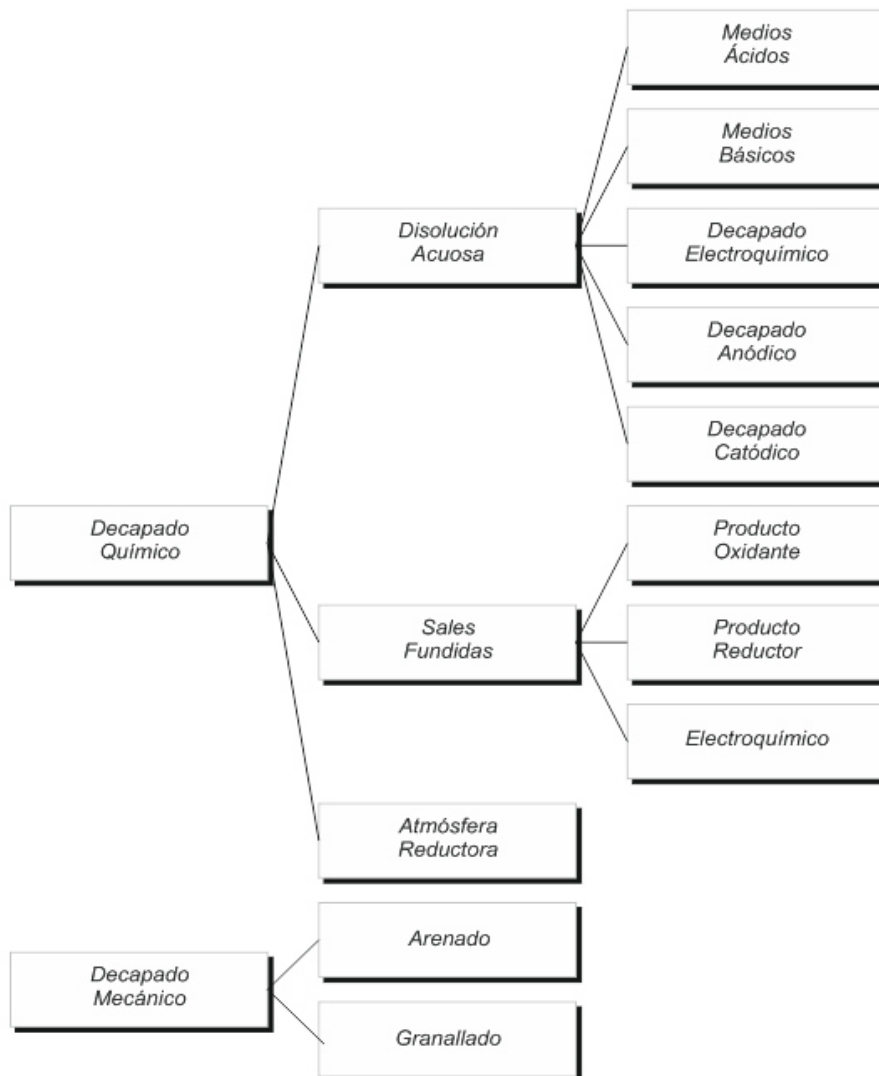


Figura 2.11. Clasificación decapados [4]

2.1.6. Corrosión

El proceso de corrosión está definido como el deterioro de un material debido a un ataque químico o electroquímico, es decir, es la tendencia que tiene un material a buscar su forma más estable. La corrosión en un proceso natural y espontaneo, de forma más técnica es un proceso de una reacción química o electroquímica (oxidorreducción), la

cual esta principalmente conformada por tres elementos, el material o componente, el ambiente y el agua. Este fenómeno posee una gran variedad de escenarios como: por picadura Figura 2.12, galvánica, hendidura, microbiológica, esfuerzo entre otras.



Figura 2.12. Corrosion en alabes de turbina por picadura [11]

2.1.7. Electrodeposición

La electrodeposición o galvanotecnia forzada se conoce a los procesos electroquímicos, que posibilitan el que sobre una superficie, se depositen partículas de otro material, este proceso se da por la interacción de cuatro elementos; un ánodo que es el material que sufre el deterioro, un cátodo que es el material que se desea proteger, un electrolito que es medio de transporte de los iones y una fuente de potencial entre el ánodo y el cátodo. Estos procedimientos se utilizan a nivel industrial y con diferentes fines, ya sea como un método de protección de materiales fundamentalmente de tipo ferroso o con fines decorativos y darle mayor resistencia a las agresiones del medio.

2.1.8. Capa pasivante o pasivación

El termino pasivado está directamente relacionado con el deterioro de una material, es decir, el proceso de corrosión, el cual consiste es generar una capa autoprotectora, existen diferentes materiales que tienen la capacidad de generar esta capa

protectora y autoprotegerse del medio corrosivo como: el aluminio, acero inoxidable, cobre, bronce entre otros, sin embargo, también se puede definir como el proceso que se le aplica a un material bien sea un sustrato o un recubrimiento con el mismo propósito de proteger el material base.

2.2. Corrosión en la aeronáutica

2.2.1. Control de la corrosión

Gran parte de la estructura de las aeronaves constituyen metal, donde la forma más insidiosa de deterioro en la corrosión, donde se requiere desde su fabricación una protección a la ambiente. Esta protección se puede realizar mediante un recubrimiento por conversión química, un revestimiento superficial, o la creación de una aleación resistente a la corrosión. El deterioro del metal por corrosión puede ser por ataque químico o electroquímico, el cual sucede tanto en la superficie como al interior del metal y generar daños graves. Por ejemplo el agua con contenido de sales o solo agua se combina con oxígeno en la atmósfera para producir la principal fuente de la corrosión en las aeronaves. [12]

2.2.2. Tipos, formas y factores de la corrosión en aeronaves

En la aeronáutica existen dos clasificaciones de corrosión que son las más frecuentes: ataque químico directo y el ataque electroquímico. En ambos tipos de corrosión, el metal se convierte en un compuesto metálico tal como un óxido, hidróxido, o sulfato.

2.2.2.1. Ataque químico Directo

En este tipo de corrosión químicamente puro es consecuencia de una exposición directa de una superficie desnuda a compuestos cáusticos líquidos o gaseosos, dentro de los agentes más comunes que causan el ataque químico directo en los aviones son:

- El derrama ácido de las baterías o los gases de las baterías.
- Depósitos de flujo residuales derivados de inadecuados limpiados, soldaduras, soldadura fuerte, o juntas soldadas.

- Soluciones atrapada de limpieza cáustica.

2.2.2.2. Ataque Electroquímico

El ataque electroquímico requiere de un medio acuoso por donde se trasmite el un flujo de iones, que en contacto con el metal genera a través de él un flujo de electrones Figura 2.13, haciendo un escenario ideal para la corrosión. En el proceso de corrosión hay dos zonas: la anódica donde el metal es más activo (Oxidación) y la zona catódica el menos activo (Reducción), además, entre estas dos partes hay una diferencia e potencial que en mayor proporción mayor el daño por corrosión. El ataque electroquímico es responsable de la mayoría de las formas de corrosión en la estructura de la aeronave y sus componentes.

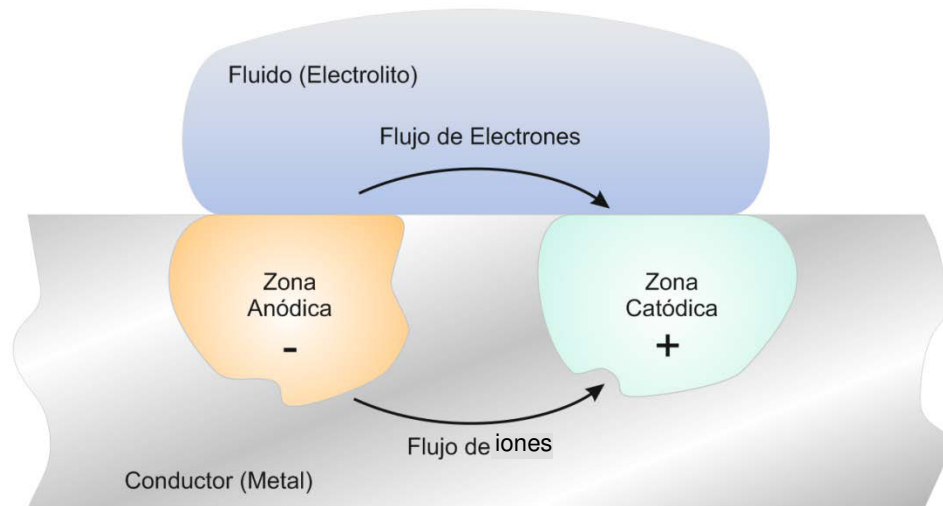


Figura 2.13. Corrosión electroquímica

2.2.2.3. Formas de corrosión

Existen diferentes formas de corrosión en las aeronaves Figura 2.14, las cuales dependen del metal, la forma, el tamaño, las características específicas, las condiciones atmosféricas, y los agentes productores. Las formas más comunes que se encuentran en las estructuras de la las aeronaves son:

- Corrosión superficial
- Diferente metal en la corrosión (Galvánica)
- Corrosión intergranular

- Corrosión bajo tensión
- Corrosión por fricción



Figura 2.14. Formas de corrosión a) superficial, b) superficial filiforme, c) galvánica, d) exfoliación intergranular. [12]

2.2.2.4. Factores que afectan a la corrosión

Clima

Las aeronaves experimentan diferentes atmósferas, como el entorno predominantemente marino (con la exposición al agua de mar y aire salado), el aire con alta humedad y gases industriales, el cambio de temperatura son condiciones ideales para la corrosión electroquímica. [12]

Diversos Materiales

Diversos materiales que se adhieren a la superficie son un factor que se puede controlar para evitar la aparición y propagación de ataque corrosivo:

- El suelo y el polvo atmosférico.
- Residuos de aceite, grasa, residuos del escape del motor.
- El agua salada y la condensación de humedad salada.
- Los ácidos de batería derramado y soluciones de limpieza cáusticas.

- Residuos de soldadura.

Zonas susceptibles a la corrosión

En todo el conjunto de la aeronave pueden existir muchas zonas ideales para generar corrosión, sin embargo, se mencionan las más importantes:

- Zonas de escape del motor
- Los compartimentos de la batería
- Sumideros de fluidos
- Tren de aterrizaje y ruedas
- Zonas de estancamiento de agua
- Áreas frontal del motor y ventilas de enfriamiento
- Superficies de control
- Áreas externa de la piel (bisagras, remaches, pernos)

2.2.3. La corrosión de metales ferrosos en aeronaves

El óxido ferroso es uno de los óxidos más conocidos, generalmente se muestra inicialmente en las cabezas de los pernos, tuercas y/o accesorios sin protección, ver Figura 2.15.



Figura 2.15. Corrosión en pernos y estructuras aeronáuticas. [12]

Según el tipo, la severidad y las características generales de la corrosión en los componentes, existen diferentes métodos y técnicas para determinar si es posible una hacer un mantenimiento correctivo. [12]

- Tratamiento mecánica del moho de hierro
- Eliminación química de moho

- Tratamiento superficial químico de acero
- Eliminación de la corrosión de piezas de acero altamente bajo esfuerzo

2.2.4. Contacto de diferentes metales

En la industria es muy común que se utilicen diferentes metales (Potenciales de corrosión diferentes) en un ensamble, sin embargo esta es una forma típica de generar y acelerar un proceso de corrosión, donde se crea una reacción electrolítica debida a la humedad o sales húmedas, por cual el resultado del contacto de metales diferente es la oxidación .En la Tabla 2.1 se muestran las combinaciones de metal que requieren un separador de protección. Los materiales de separación pueden ser recubrimientos metálicos, cintas de aluminio, arandelas, grasas, o selladores, dependiendo de los metales involucrados. [12]

Tabla 2.1. Materiales que requieren aislamiento [12]

Materiales en Contacto	Aleación de aluminio	Placa de calcio	Zincado	Carbono y aleaciones al carbono	Plomo	Estañado	Cobre y aleaciones	Níquel y aleaciones	Titanio y Aleaciones	Cromado	Acero resistentes a la corrosión	Aleaciones de magnesio
Aleación de aluminio												
Placa de calcio												
Zincado												
Carbono y aleaciones al carbono												
Plomo												
Estañado												
Cobre y aleaciones												
Níquel y aleaciones												
Titanio y Aleaciones												
Cromado												
Acero resistentes a la corrosión												
Aleaciones de magnesio												

2.2.5. Límites a la corrosión

En la aeronáutica los daños causados por la corrosión se clasifican en cuatro tipos estándares, al igual que cualquier otro daño. Estos tipos son:

- a. Daño insignificante o menor
- b. Daño reparable mediante parches o arrestos
- c. Daños reparables por inserción
- d. Sustitución del componente

El daño menor como se usa aquí, no implica que es poco o nada se deba hacer. La superficie corroída se debe limpiar, tratar, y pintado según sea apropiado. Daño insignificante, por lo general, es la corrosión que ha marcado con una cicatriz o carcomido las capas protectoras de la superficie y comenzar a grabar el metal. El daño por corrosión que se extiende a las clasificaciones de "reparables parcheando" y "reparables por inserción" debe ser reparado de acuerdo con el manual de reparación estructural aplicable. Cuando los daños por corrosión exceden los límites de daño en la medida en que la reparación no es posible, se deben reemplazar el componente o estructura.

Capítulo 3

En este capítulo se definen algunos conceptos, teorías y leyes que permiten tener claridad con los procesos electroquímicos o electrolíticos de depositación de recubrimientos metálicos de capa fina y las características, propiedades y beneficios del zinc como material de protección a la corrosión. [9]

3.1. Depositación electrolítica

Un ejemplo simple para explicar este punto en la disolución de una sal metálica, donde instantemente se produce una disociación obteniendo moléculas electrolíticas en forma de iones portadores de cargas eléctricas:

CATIONES — Iones con carga positiva M^{n+}

IONES — Iones con carga negativa A^{m-}

Los cationes se pueden reducir con una fuente de electrones, después de disociar la sal, Ecuación 3.1.



Las reacciones de reducción y oxidación se efectúan debido a la aportación de corriente eléctrica que suministra un rectificador de corriente continua. Las unidades básicas de estudio para la electrodeposición son: Ampere (A) Coulomb (C) y ohm (Ω) volt (V), en electroquímica se utiliza también el amperio-hora (A • h) que es la cantidad

de amperios que pasan en una hora a través de una solución y el kilowatt-hora (kW • h), unidad de potencia Ecuación 3.2:

$$[kW.h] = \left[\frac{A.V.h}{1000} \right] \quad \text{Ecuación 3.2}$$

3.1.1. Conductividad

Teóricamente la corriente fluye del polo negativo al positivo, sin embargo en la práctica, por convención, se asume que la corriente viaja en sentido contrario al de los electrones, o sea que éstos se trasladan del polo positivo al negativo. Ver Figura 3.1.

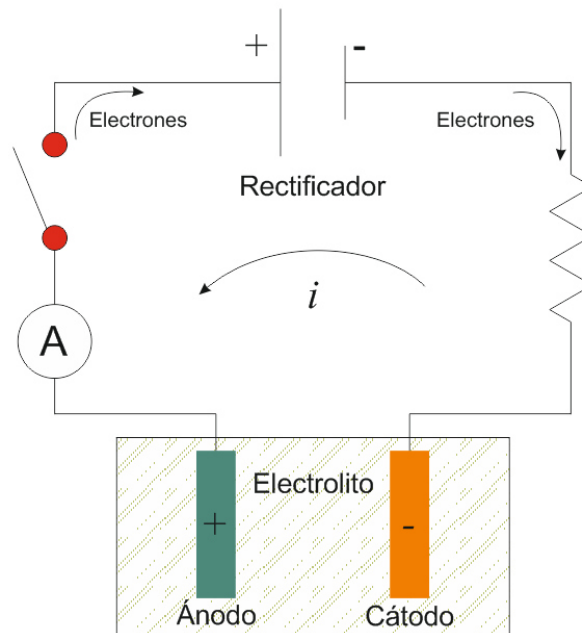


Figura 3.1. Representación de un circuito eléctrico simple [9]

Un rectificador de corriente genera un potencial o fuerza electromotriz según la Ecuación 3.3, es decir, debido a la diferencia de potencial de los polos.

$$E = E_+ - E_- \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Debido a que los electrones circulan en sentido contrario a la corriente, es decir, se trasladan del ánodo al cátodo, sucede una reacción de oxidación reducción, fenómeno

conocido como transferencia de cargas por los iones o migración iónica. El transporte de electricidad por los iones desde la superficie de los electrodos a través del electrolito, puede ir acompañado de reacciones químicas.

Michael Faraday fue quien estudió este, tipo de reacciones y enunció las leyes que las rigen.

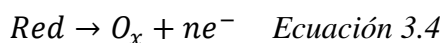
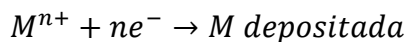
“La cantidad de un elemento que se libera en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la disolución”

“Si la cantidad de electricidad es constante, el peso de distintos elementos liberados es proporcional a sus equivalentes químicos. La cantidad de sustancia liberada por un culombio se conoce como equivalente electroquímico” [13]

El equivalente electroquímico es igual al peso atómico dividido por la carga del ión y la cantidad de electricidad necesaria para hacer reaccionar un equivalente electroquímico se llama constante de Faraday y es igual a 96.500 coulomb.

3.1.2. Deposición química

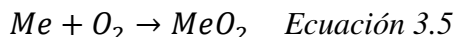
Debido a que una reducción electrolítica, requiere de una fuente externa de corriente y potencial, como los rectificadores, en el caso de reducción química también se requiere una fuente de electrones, describiendo el proceso químico se tiene la Ecuación 3.4.



Los electrones ne^{-} se producen mediante la oxidación de una forma reducida Red que puede producir suficientes electrones para reducir M^{n+} . El espesor de la capa depositada en la superficie de la pieza por deposición química es homogénea, compacta y adherente. Normalmente los reductores químicos empleados son los siguientes: Hipofosfito sódico, formaldehído, borohidruro sódico, dietilamino borano, dimetilamino borano, etc.

3.1.3. Oxidación

La oxidación sucede cuando un material metálico reacciona con un átomo o molécula y pierde electrones Ecuación 3.5, además sufre una pérdida en peso.



El incremento de energía libre de Gibbs G viene dado por la Ecuación 3.6,

$$\Delta G = \Sigma G(\text{productos}) - \Sigma G(\text{reactivos}) \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Debido a que los metales en atmosfera de oxígeno no son estables sufren oxidación y el incremento de energía libre de Gibbs para casi todos los óxidos metálicos es negativo y, por lo tanto, son estables en atmosfera de oxígeno. La constante de equilibrio para la reacción de oxidación Ecuación 3.7:

$$K = \frac{(MeO_2)}{(Me)(O_2)} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

3.1.4. Óxidos protectores - Óxidos no protectores

No todos los óxidos que se forman en las superficies metálicas deterioran el metal, existen óxidos protectores como, la alúmina u óxido de aluminio, sin embargo en la mayoría de los metales a base de hierro se destruyen totalmente. Hay una relación detallada por N. Pilling Ecuación 3.8. [4]

$$\frac{Md}{nmD} \geq 1 \text{ o } < 1 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

M = Peso molecular del óxido

D = Densidad del óxido

m = Peso atómico del metal

d = Densidad del metal

n = Número de átomos del metal en la fórmula del óxido

Materiales como el calcio y el magnesio tienen una relación de 0,64 y 0,79 respectivamente, formando óxidos y un deterioro del metal, a diferencia del aluminio y el cromo tienen una relación de 3 y 2 respectivamente, generando un capa pasivante. [9]

3.1.5. Ecuación de Nernst

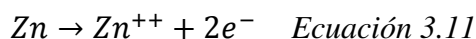
Para la Ecuación 3.9 el cambio de energía AG^o donde E^o es la fuerza electromotriz cuando todos los reactantes y productos están en estados normales.

$$AG^o = -E^o nF \quad \text{Ecuación 3.9}$$

La ecuación de **Nernst** en términos de los productos y reactantes y la fuerza electromotriz exacta de una pila, está dada por la Ecuación 3.10.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{U_n A_n \cdot U_r A_r}{U_1 A_1 \cdot U_2 A_2} \quad \text{Ecuación 3.10.}$$

Para la reacción electrolítica del zinc se tiene la Ecuación 3.11:



Y la ecuación de **Nernst** cambia a la Ecuación 3.12.

$$E_{Zn} = E_{Zn}^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{Zn^{++}}{Zn} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde Zn^{++} representa la actividad de los iones de zinc (molalidad x coeficiente de actividad), Zn es la actividad de un sólido puro y es igual a 1 y E_{Zn}^o es el potencial normal de oxidación del zinc. El Figura 3.2 se muestran algunos de los potenciales normales de oxidación o corrosión.

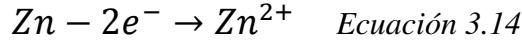
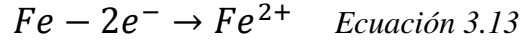
OXIDANTES	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05	REDUCTORES
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93	
	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	
	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	
	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37	
	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66	
	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,83	
	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	
	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	
	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44	
	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25	
	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14	
	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13	
	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_3 + 5 \text{OH}^-$	0,13	
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,15	
	$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,20	
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34	
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	0,40	
	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	0,54	
	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	0,59	
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	0,68	
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77	
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag (s)}$	0,80	
	$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80	
	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,96	
	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	1,09	
	$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1,20	
	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33	
	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	1,36	
	$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,45	
	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50	
	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51	
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1,78	
	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	2,87	

Figura 3.2. Serie de fuerza electromotriz [14]

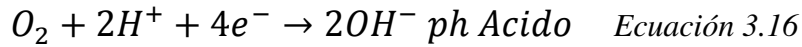
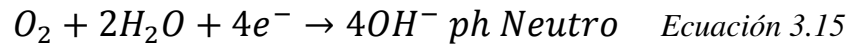
3.1.6. Cinética electrolítica o electroquímica

La mayoría del deterioro de metales suceden debido a un mecanismo electroquímico, donde interactúan el material base y el metal de protección o las fase de

las que está constituido un material en zonas anódicas y catódicas, en las zonas anódicas se producen fenómenos de oxidación (pérdidas de electrones). En la se muestra el hierro Ecuación 3.13 y el zinc Ecuación 3.14 como ánodo.



Y las reacciones catódicas que se generan el proceso de oxidación están dadas por la Ecuación 3.15 y 3.16.



El límite de la disolución anódica se calcula con la ecuación de Tafel, Ecuación 3.17, donde i_+ en la corriente anódica y i_- es la corriente catódica.

$$i = i_+ + i_- \quad \text{Ecuación 3.17}$$

$$i = nFA_+ \exp \left[\frac{-E_+^0 - \alpha nF\varphi}{RT} \right] - nFA_- \exp \left[\frac{E_-^0 - (1-\alpha)nF\varphi}{RT} \right] \quad \text{Ecuación 3.18}$$

Se tiene la Ecuación 3.18, donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A_+ y A_- son factores de frecuencia, E_+^0 y E_-^0 energía de activación, α Factor de trasferencia y φ potencial eléctrico debido a la doble capa. Sabiendo que por definición la sobretensión es $\eta = \varphi - \varphi_o$ se tiene la Ecuación 3.19.

$$i = \underset{\text{Parte Anodica}}{i_o \exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right]} - \underset{\text{Parte Catodica}}{\exp \left[\frac{-n(1-\alpha)F}{RT} \eta \right]} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

Cuando se tiene $\eta \gg \frac{nF}{RT}$ en la parte anódica, la parte catódica tiende a cero:

$$i = i_o \exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] \quad \text{ó bien} \quad n = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_o + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i$$

Luego remplazando por constantes a y b se obtiene la Ecuación 3.20 de Tafel para procesos anódicos.

$$\frac{RT}{\alpha nF} \ln i = a \quad \frac{2.303RT}{\alpha nF} = b$$

$$n = a + b \log i \quad \text{Ecuación 3.20}$$

3.1.7. Potencial y corriente de corrosión

Un metal al sufrir una corrosión homogénea, la corriente que pasa a través de la zona anódica, corriente de disolución anódica, es igual pero de signo contrario a la de la corriente catódica y estimando que la resistencia es aproximadamente cero tenemos la Ecuación 3.21

$$\Delta E_{cat} = \Delta E_{and} = \Delta E_{corr} \quad \text{Ecuación 3.21}$$

Por otro lado los procesos anódicos y catódicos están dominados por la sobretensión de transferencia donde:

$$i_{corr} = i_{and} = i_{cat} = A_M i_M = A_C i_C = A \cdot i_o$$

Donde A_M y A_C es el área anódica y catódica, i_M y i_C la densidad de corriente anódica y catódica respectivamente. La intensidad de corrosión se define por la Ecuación 3.22.

$$i_{corr} = A \cdot i_o \left[\exp \left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right) \right] \quad \text{Ecuación 3.22}$$

3.1.8. Diagrama de Evans

Los diagramas de Evans están conformados por una curva que es la representación de la corriente y el potencial de los fenómenos anódicos y catódicos del comportamiento de una material en un proceso de corrosión. La relación de Tafel es una ecuación recta según la Figura 3.3 en donde la variable dependiente es el sobrepotencial (η) y la variable independiente es la corriente representada en forma logarítmica ($\log i$). [9]

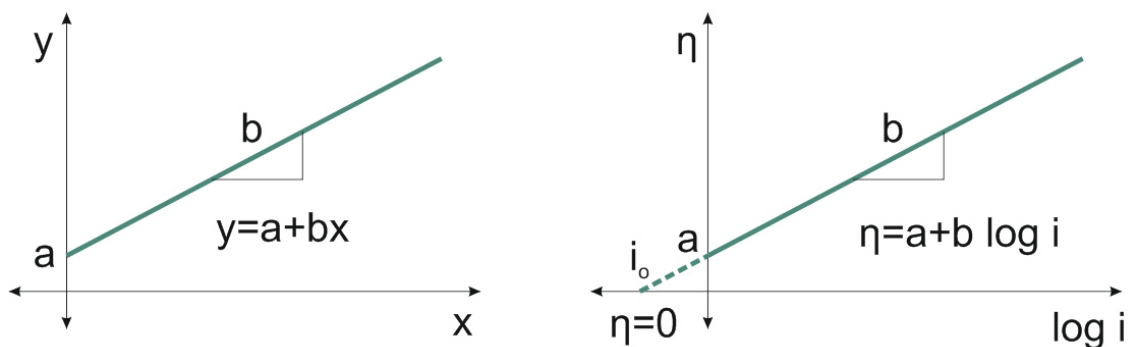


Figura 3.3. Representación lineal de la ecuación de Tafel. [9]

Donde el valor de a esta directamente relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas cuando el sobrepotencial es cero, es decir en condiciones de equilibrio. Existen tres condiciones de grafica donde según su desviación se define el comportamiento.

- $+\eta$: desviación del potencial de equilibrio es positivo (Anódico-Oxidación)
- $-\eta$: desviación del potencial de equilibrio es negativo (Catódico-Reducción)
- $\eta = 0$: desviación del potencial de equilibrio neutro (Estable)

En la Figura 3.4 se muestra un ejemplo de la representación gráfica de la reacción de la desviación del potencial y el logaritmo de corriente para la reacción anódica de disolución (corrosión) metálica de una pieza de zinc con dos comportamientos:

Desviación en la dirección anódica: se presenta cuando su desviación es en la dirección positiva, donde se observa que al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución de Zn ($\log i$).

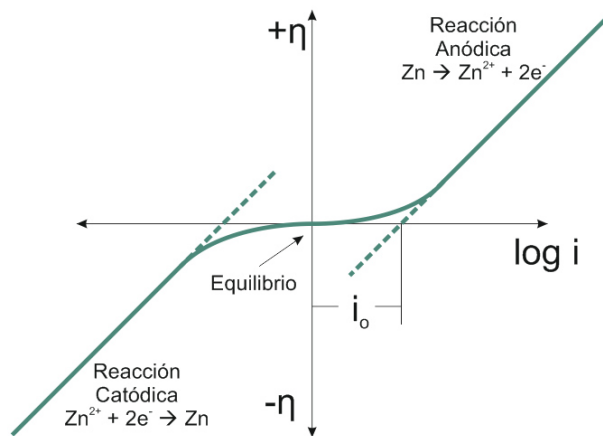


Figura 3.4. Representación del zinc con desviación positiva y negativa [15] [16] [17]

Desviación en la dirección catódica: se presenta cuando su desviación es en la dirección negativa, esto se realizaría simplemente cambiando la polaridad de las conexiones en la fuente de poder. Ambos procesos giran alrededor del potencial de equilibrio.

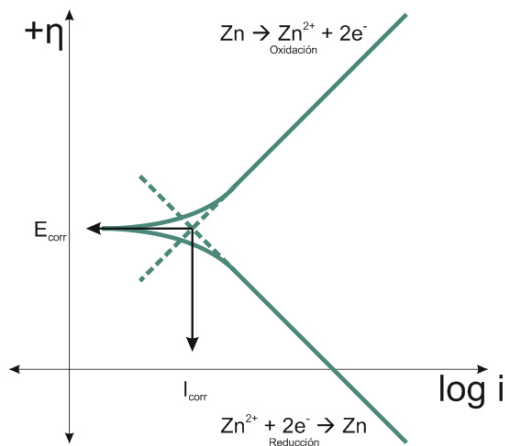


Figura 3.5. Diagrama de Evans del zinc

Para interpretar más fácilmente el diagrama de la Figura 3.5 se hace un cambio de signo de negativos a positivos a los datos obtenidos de la gráfica en el eje de la corriente, es decir rotar los datos negativos 180 grados, y luego se aplican el logaritmo en base 10 a los datos a este tipo de gráfica se le conoce como Diagrama de Evans.

3.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la evaluación de los fenómenos de corrosión y resistencia de los recubrimientos la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIE, es una técnica electroquímica de corriente alterna muy utilizada, de la cual se hace mucho énfasis en el cálculo de los elementos pasivos resultantes de la aproximación a circuitos equivalentes, especialmente el circuito de Randles, [18] y [19] mostrado en la Figura 3.6.

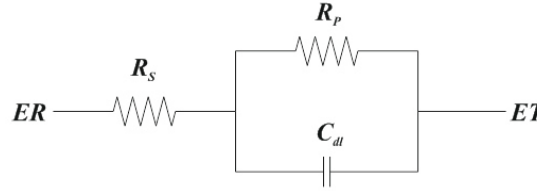


Figura 3.6. Circuito equivalente de Randles. [16]

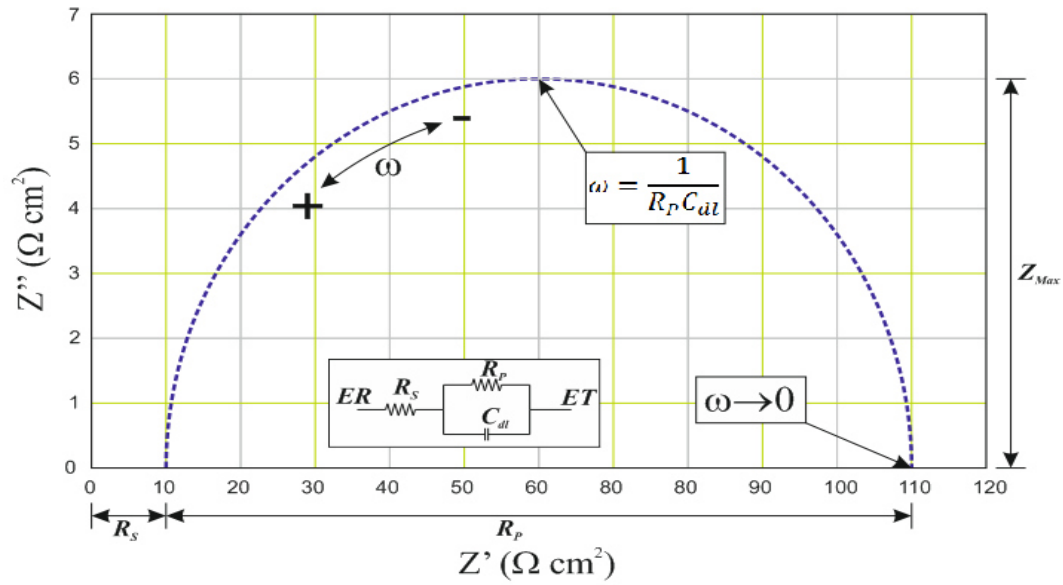


Figura 3.7. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{SOL}), a diferentes frecuencias ($R_{SOL} = 10 \text{ ohm}$, $R_{TC} = 100 \Omega$, $C_{DL} = 1.0 \mu F \text{ cm}^{-2}$, $f_{\text{máxima}} = 10^4 \text{ Hz}$, $f_{\text{mínima}} = 10^{-2} \text{ Hz}$). La flecha indica la dirección en la cual aumenta o disminuye la frecuencia. [16]

La técnica EIE a diferencia de las curvas potenciodinámicas se fundamenta en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (Muestra en

corrosión). Esta técnica es menos usada, sin embargo, también muestra resultados consistentes y veraces, la técnica consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. [20] Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” Figura 3.7.

Como se mencionó anteriormente en el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L), denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. Sin embargo en circuito equivalente de una prueba de EIE puede llegar a tener diferente configuraciones según el tipo de recubrimiento y la cantidad de capas. [21]

Tabla 3.1. Aplicaciones en estudios de impedancia [22]

<i>Área de Investigación</i>	<i>Aplicación</i>
Corrosión	Cinética de corrosión
	Inhibidor y Revestimientos
	Investigaciones de capa pasiva
Evaluación revestimientos	Protección contra la corrosión
	Mediciones dieléctricas
Baterías	El estado de carga
	Selección de Materiales
	Diseño de electrodos
Electrodeposición	Formulación de baños
	Pretratamiento de superficies
	Mecanismo de deposición
	Caracterización de depósitos
Síntesis electro-orgánicas	Adsorción / desorción
	Mecanismo de Reacción
Semiconductores	Trabajo Fotovoltaico
	Distribuciones dopante

La técnica EIE, además de estimar el desempeño de los recubrimientos y las velocidades a la suceden los procesos y determinar el factor que controla el deterioro la impedancia electroquímica proporciona información importante de otros procesos según la Tabla 3.1. [23]

3.2.1. Análisis y presentación de datos.

La teoría y el análisis matemático de la técnica de impedancia electroquímica se fundamentan en el análisis vectorial y el movimiento armónico simple (Ecuación 3.23) y elementos pasivos de un circuito eléctrico. [22]

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Ecuación 3.23}$$

Los equipos utilizados para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se reportan comúnmente de dos formas:

- Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (φ).
- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Ambas presentaciones describen los parámetros de impedancia y forman dos gráficos comúnmente conocidos como diagrama de Bode y diagrama de Nyquist respectivamente. El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (φ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes Ecuaciones:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad \tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad Z' = |Z| \cos \varphi \quad Z'' = |Z| \sin \varphi$$

3.2.2. Gráfico de Nyquist.

Harry Nyquist fue un físico e ingeniero sueco-estadounidense que realizó grandes aportes en la estadística, matemática, física orientados a la teoría de la informática y el campo de las comunicaciones, sin embargo fue hasta mediados del siglo pasado que se implementó la espectroscopia de impedancia electroquímica. Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, debido a la impedancia del eje real (Z') y la impedancia del eje imaginario (Z'') se muestra en la Figura 3.7.

$$\omega = \frac{1}{R_{TC}C_{DL}}, \quad \omega = 2\pi f \quad \text{Ecuación 3.24}$$

3.2.3. Gráficos de Bode.

En el diagrama de Bode atribuidos a Hendrik Wade Bode, ingeniero, investigador, inventor, autor, y científico estadounidense reconocido por sus aportes en la teoría de control moderna y telecomunicaciones electrónicas, realizó importantes aportes a las herramientas matemáticas y a la ingeniería de control para el análisis de la estabilidad de los sistemas lineales, inventando así los diagramas de Bode, los cuales para la técnica EIE se pueden representar en diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia. [16]

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Figura 3.8
- Ángulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Figura 3.9

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIE, ya que las frecuencias se identifican claramente. [22] y [24].

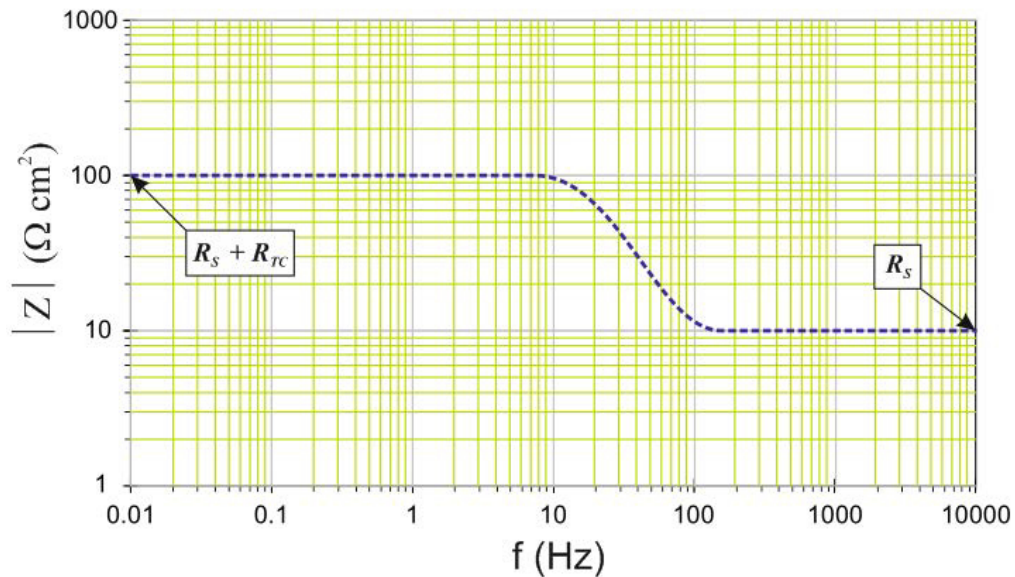


Figura 3.8. Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{TC} , C_{DL} y R_{SOL} (Figura 3.7).

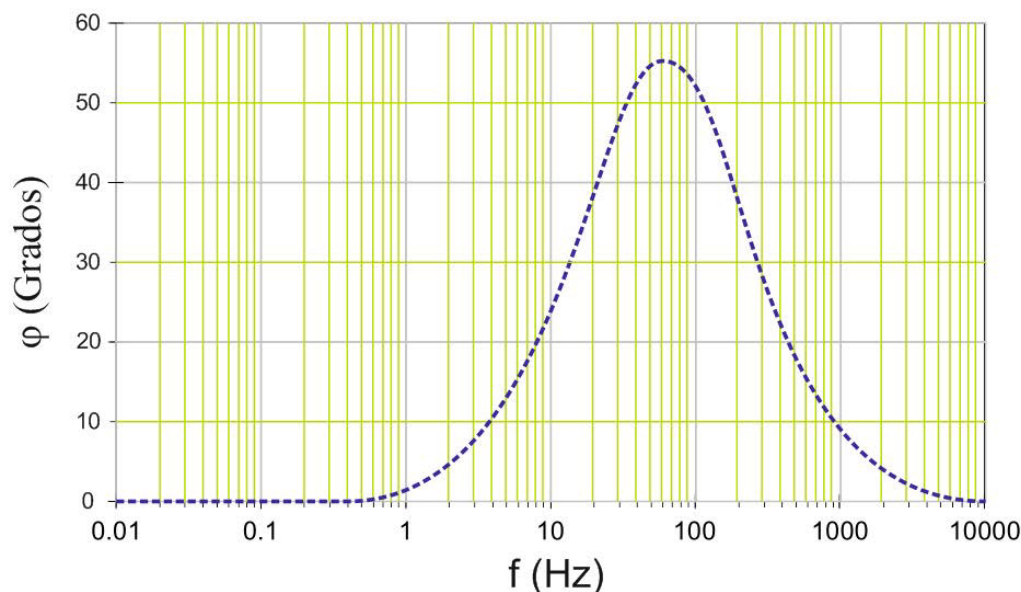


Figura 3.9. Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{TC} , C_{DL} y R_{SOL} . (Figura 3.7)

3.3. Curvas de polarización potenciodinámicas

En los últimos 50 años la resistencia a la polarización lineal RPL y las curvas de polarización potenciodinámicas CPP han sido de gran utilidad en el control de la corrosión, en el artículo de Stern y Geary de 1957 [25] se hace un análisis detallado y completo del comportamiento electroquímico del proceso de deterioro de los materiales, es este documento se trata desde el análisis de los coeficientes, pendientes de Tafel (Numeral 3.1.8) [26] y como se pueden aplicar en la obtención de la velocidad de corrosión. Sin embargo, se debe tener claridad que las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary (Ecuación 3.25) y la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 3.22) son válida para condiciones de bajo campo, es decir, solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga. [27] y [28].

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Ecuación 3.25}$$

Por otro lado en el caso de que la resistividad de la solución sea alta o el material posee películas resistivas, es decir, las condiciones sean de alto campo o por difusión y transferencia de masa, las técnicas adecuadas son CPP y EIE. En el uso de las técnicas electroquímicas de polarización de Tafel, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica han sido muy exitosos en la evaluación de la obtención de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los diferentes mecanismos y fenómenos de corrosión. El uso de las computadoras y los programas han permitido que este tipo de técnicas evolucionaran con gran rapidez, ya que llevan a cabo el proceso de manera automática, mostrando en tiempo real los barridos de potencial/corriente y donde se realizan las gráficas correspondientes simplificando sustancialmente el análisis de los fenómenos de corrosión, principalmente para los investigadores principiantes. [15] y [26]

3.3.1. Extrapolación de Tafel

Este método de extrapolación o aproximación de Tafel donde los sobre-potencial son altos es donde uno de los términos de la ecuación Butler-Volmer se hace despreciable, según la Ecuación 3.26.

$$i_{corr} = i_o \exp \left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right) \quad \text{Ecuación 3.26}$$

Con el diagrama de Evans semi-logarítmico se puede graficar las pendientes Figura 3.3 y regiones de Tafel además de identificar la E_{corr} y la I_{corr} de una prueba de curvas de polarización potenciodinámicas según la norma ASTM G5, G59 y G102. Figura 3.5

3.4. El Zinc

En el capítulo 2 se muestra la gran variedad de materiales que se utilizan para para realizar recubrimientos químicos y electrolíticos, para esta investigación se seleccionó el zinc Figura 3.10 como material de protección en sustratos con alto contenido de hierro.



Figura 3.10. Metal y mineral de zinc

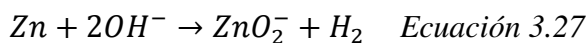
3.4.1. Propiedades físicas y químicas

El zinc es un metal o mineral que presenta un cierto parecido con el magnesio y con el cadmio decoloración metalizada (gris claro), es el 23° elemento más abundante en la tierra, en la Tabla 3.1 se muestran algunas propiedades físicas del zinc.

Tabla 3.2. Propiedades físicas del zinc

Numero atómico	30
Peso atómico	65.38
Densidad a 20 °C (g/cm ³)	7.14
Punto de fusión (°C)	419.4
Punto de ebullición (°C)	907
Calor especifico (Cal/g.°C)	0.0925

Por otro lado el zinc es químicamente activo y desplaza al hidrógeno de los ácidos diluidos, aunque cuando el ácido es muy concentrado lo hace muy lentamente. El zinc reacciona con los álcalis dando zincatos solubles según la reacción de la Ecuación 3.27 en la que vemos que también libera hidrógeno.



Se puede observar en la Figura 3.11 el comportamiento del zinc en un ambiente de corrosión, donde en el zinc se disuelve en las zonas ácidas de pH 1-7, una zona pasiva entre un pH de 7-12 y de pH 12-14 vuelve a atacarse con desprendimiento de hidrógeno.

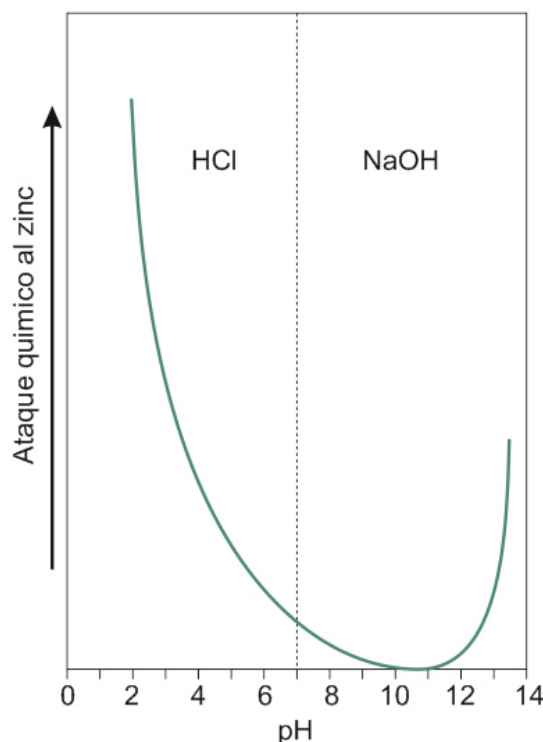
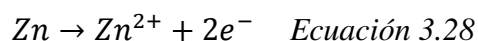


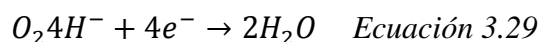
Figura 3.11. Efecto del pH en la corrosión del zinc

3.4.2. Utilización y fundamentos básicos del zinc electrolítico como protector de la corrosión.

Los metales con gran contenido de hierro como los aceros requieren barreras contra la degradación o de manera más correcta la corrosión en piezas terminadas o pre procesos de fabricación y el zinc es ideal en diferentes componentes en industrias como automotriz, aeronáutica, línea blanca entre otras. Los métodos más importantes para la deposición de zinc es el zinc fundido (galvanizado en caliente), y el zincado electrolítico (electrozincado). La corrosión se presenta en la interacción de dos metales diferentes, uno más noble que el otro, por ejemplo la presencia de un poro en un depósito de zinc puede originar una corrosión del zinc metal y una protección del hierro ya que el zinc, al tener un potencial de equilibrio más catódico que el metal protegido, es el que se oxida, si bien la oxidación no tiene lugar en gran extensión ya que el zinc forma una capa de óxido estable. Las reacciones que se presentan en el proceso de corrosión del zinc se pueden ver en la Ecuación 3.28 y 3.29.



Reacción anódica



Reacción catódica

El proceso más utilizado en la deposición electrolítica han sido con soluciones de zinc cianuradas, alcalinos exentos de cianuro y soluciones de zinc ácidas. La solución de zinc cianurado ha sido restringida y en muchas industrias prohibido, ya que los electrolitos de base ácida, tienen problemas de toxicidad y contaminación, por otro lado, las soluciones ácidas estaban constituidos por un electrolito de cloruro amónico, el cual es altamente estable y se resiste a ser destruido en los tratamientos de aguas residuales. En los tres casos de deposición de zinc electrolítico se requiere un proceso de preparación como se muestra en el diagrama de la Figura 3.12.

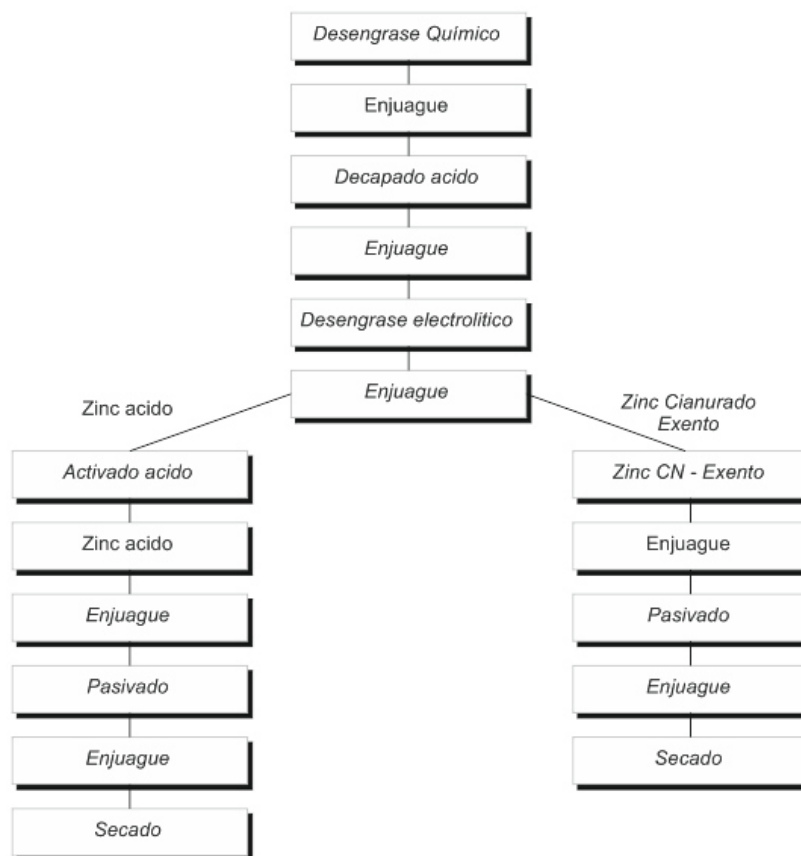


Figura 3.12. Esquema procesos electrozincados

3.4.3. Zincado alcalino (cianuros)

En la industria el proceso de electrodeposición de zinc alcalino con cianuro y sin cianuros actualmente ha sido restringido debidos a su toxicidad y daño cancerígeno, sin embargo, las normatividades están sujetas a las normatividades y estándares y políticas de cada país y aún existe un 10 % de las instalaciones trabajan con este sistema.

3.4.4. Zincado acido

La electrodeposición por solución acida ha sido implementada hace más de 40 años y actualmente consume el 50% del mercado mundial del zinc, sin embargo, su ha tenido variantes y específicas para mejorar el proceso y el producto final.

En las soluciones de tipo acido se tiene ventajas como:

- Las aguas residuales producto del proceso se pueden controlar fácilmente ajustando el pH donde se soluciona problemas de precipitación de zinc
- La eficiencia de las soluciones acidas es de 95% a 98%, a diferencia de las de zinc cianurado.
- El acabado superficial es más homogéneo y brillante
- Los aceros carbonitrurados y las fundiciones de hierro se pueden electrozincar por vía ácida con facilidad. Por medios alcalinos es complicado y en ocasiones imposible recubrir.
- El zincado ácido tiene una gran conductividad en comparación con el alcalino, lo que influye considerablemente en la reducción del consumo de energía.
- Debidos a su alta eficacia catódica, la producción de hidrógeno es muy baja, limitando el problema de adsorción de hidrógeno.

Y algunas desventajas como:

- El electrozincado acido ataca todos los componentes del procesos a su alrededor, por lo que se deben proteger.
- Afloramiento en la superficie del ácido ocluido una vez la pieza esté acabada.

La base de las soluciones actuales de electrozincado está en la utilización de electrólitos a base de cloruros y sulfatos sin amonio.

Parámetros del electrozincado por vía ácida

Ánodos: Los ánodos deben tener una pureza, 99,99 %, para procesos con potenciales entre 8 y 10 V se pueden usar canastillas de titanio con bolas de zinc, sin embargo, para potenciales más altos se requieren de materiales aislantes como fibra de vidrio.

Composición química: Debe efectuarse el análisis del contenido en zinc metal, cloruros o sulfatos totales y demás compuestos con el fin de mantener los contenidos en los valores óptimos.

Tabla 3.3. Características de una solución electrolítica ácida

<i>Parámetros</i>	<i>Rango</i>	<i>Optimo</i>
Cloruro de zinc	62 - 85 g/l	71 g/l
Cloruro potásico	186 - 255 g/l	207 g/l
Ácido bórico	30 - 38 g/l	34 g/l
humectante	60 - 90 g/l	80 g/l
Abrillantador	0.5 - 1 ml/l	0.8 ml/l
pH	4.8 - 5.4	5.2
<i>Análisis</i>		
Zinc metal	30 - 41 g/l	34 g/l
Ion cloruro	120 - 165 g/l	135 g/l
Ácido bórico	30 - 38 g/l	34 g/l
<i>Condiciones de trabajo</i>		
Temperatura	21 - 35 °C	25 °C
densidad de corriente catódica	2 - 4 A/dm ²	2.7 A/dm ²
Tensión	1 - 5 V	--

Es importante tener en cuenta que el contenido muy alto de metal de zinc, produce depósitos muy delgados en las zonas de baja densidad de corriente, mientras que concentraciones bajas de zinc metal producen zonas gruesas y quemadas en las zonas de

alta densidad de corriente y los valores altos de pH producen precipitados y polarización anódica, mientras que pH bajos pueden producir una pobre deposición.

Agitación: Se recomienda una agitación suave por aire de 1 litro de aire por minuto y por cada cm de tubo perforado de agitación con una presión de ventilación de 70 g/cm^2 por cada 46 cm de profundidad de la celda.

Control de temperatura: Para el control de temperatura es más crítico en las soluciones electrolíticas ácidas de zinc que en las soluciones cianuradas y la temperatura máxima que se recomienda es de 35°C . Un incremento en la temperatura causa un defecto en la calidad del recubrimiento.

Eficiencia catódica: De todas las características de un depósito de zinc electrolítico esta es la más alta. En la Figura 3.13 se puede observar el rendimiento catódico de la solución entre 95% y 98%, en un rango amplio de densidades de corriente.

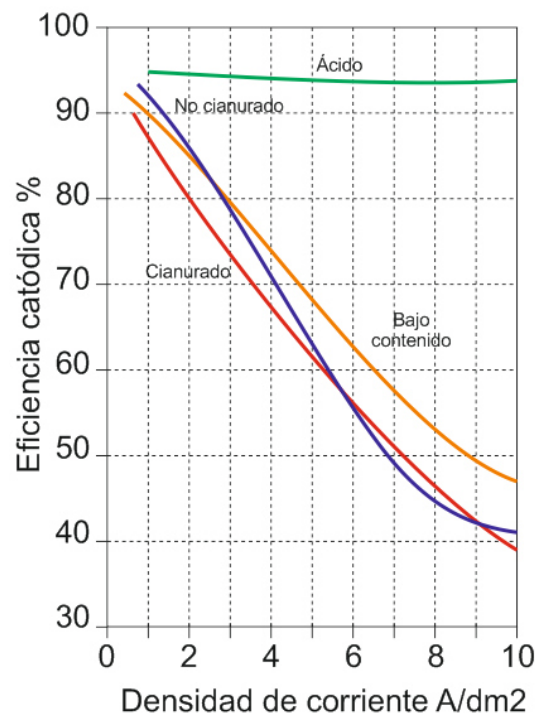


Figura 3.13. Eficacia catódica del zinc

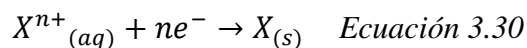
pH: Se requiere un control constante del pH del proceso utilizando cloruro de hidrogeno (ácido clorhídrico, HCl) para reducirlo e hidróxido de potasio (potasa caustica, KOH) para aumentarlo.

3.5. Electrodeposición de Faraday

Michael Faraday fue un físico/químico británico que estudio electromagnetismo y electroquímica, de esta última desarrollo dos leyes;

- Primera ley: Las masas de las sustancias depositadas o liberadas en cada electrodo durante una electrolisis es proporcional a la cantidad de corriente que pasa a través de la celda electrolítica.
- Segunda ley: Para una misma cantidad de corriente eléctrica, las masas depositadas en los electrodos son proporcionales a los equivalentes químicos de las sustancias.

Estas leyes se aplican a la electrolisis de la deposición de un metal según la Ecuación 3.30



Donde X es cada mol de metal depositado y n electrones liberados. Si se deposita una masa m del metal, el número de electrones que circularan está dado por la Ecuación 3.31.

$$n^{\circ} \text{ de moles de } e^{-} = n * \frac{m(\text{gramos del metal})}{M_a(\text{masa atomica del metal})} \quad \text{Ecuación 3.31}$$

Y la constante electroquímica de Faraday se calcula como la carga del electrón por el número de electrones en un mol (número de Avogadro), Ecuación 3.32

$$q_{e^{-}} * N_A = 1.602 * 10^{-19} \frac{C}{e^{-}} * 6.023 * 10^{23} \frac{e^{-}}{mol} = 96487 \frac{C}{mol} = 1 \text{ Faraday} \quad \text{Ecuación 3.32}$$

Finalmente la carga total Q está dada por la Ecuación 3.33.

$$m = E_q * Q \quad \text{Ecuación 3.33}$$

Dónde:

$$E_q = \frac{e_{qM}}{F} = \frac{p_{atM}/z_{vM}}{F} \quad \text{Ecuación 3.34}$$

e_{qM} : Equivalente en gramos del Metal (g/mol)

F : Constante de Faraday (96500C/mol)

p_{atM} : Peso atómico del Metal (g/mol)

z_{vM} : Electrones de valencia del Metal

3.6. Aplicaciones y procesos de fabricación

El zinc es un elemento natural, biodegradable, abundante y se utilizó por primera vez en la construcción en el año 79. [29] La mayor cualidad es la protección a la corrosión muy adecuada para productos de hierro y acero. Esta resistencia a la corrosión ha demostrado un resultado de la capacidad del zinc para formar densos, subproductos de la corrosión adherentes, que conduce a una velocidad de corrosión considerablemente menor que los materiales ferrosos 10 a 100 veces más lento, dependiendo del medio ambiente. Diferentes métodos de aplicación de revestimientos de zinc al acero (Tabla 3.4) están comercialmente disponibles, con características únicas y diferentes espesores Figura 3.14.

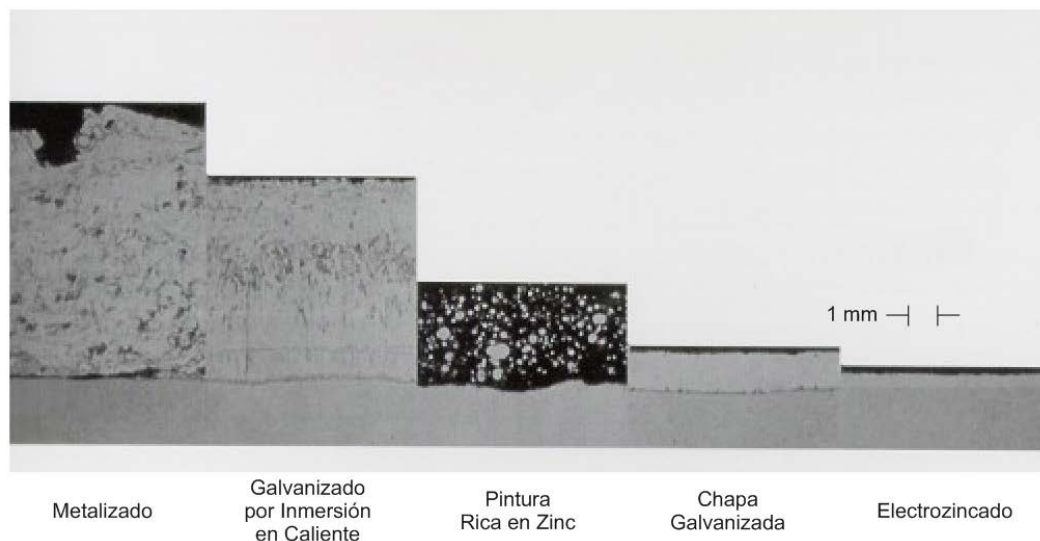


Figura 3.14. Métodos de aplicación de Zinc [30]

Tabla 3.4. Características, normas, espesores, curado, consideraciones etc, según el proceso de fabricación. [31], [32], [33] y [34]

Método	Galvanizado por Inmersión en Caliente	Galvanizado de Chapa Continua	Pintura rica en zinc	Metalizado	Recubrimiento Mecánico	Electro galvanizado	Galvanizado
Aplicación / Condiciones de lugar	Fabricado y controlado en la taller, ningún requisito especial	Fabricado y controlado en la taller, ningún requisito especial	En el taller o en el campo; las condiciones son subjetivas y propenso a error humano	En el taller o en el campo	Fabricado y controlado en la taller, ningún requisito especial	Fabricado y controlado en la taller, ningún requisito especial	Fabricado y controlado en la taller, ningún requisito especial
Especificación	ASTM A123, A153, A767, CSA G164, ISO 1461	ASTM A653	SSPC-PS Guía 12.00, 22.00; SSPC-PS Pintura 20; SSPC-PS 12.01	AWS C2.2	ASTM B695	ASTM A879	ASTM B633
Espesor típico mínimo del recubrimiento	35 a 100 μm^a / 50 a 200 μm	0 a 80 μm^b / 0 a 80 μm	15 a 130 μm / capa / 100 a 150 μm	85 μm / 100 a 150 μm	5 a 105 μm^c / 5 a 105 μm	7 μm^b / 0 a 7 μm	5 a 25 μm^c / 5 a 25 μm
Tamaño	Fijado a 90° de las vigas	Chapa de acero 0,25 – 4,3 mm de espesor, 1, 8 m de ancho	Ilimitado	Ilimitado	Partes pequeñas de 200 a 230 mm y menor de 1 libra	Chapa de acero	Partes pequeñas
Tiempo de curado	≤ 1 hora	≤ 1 hora	24 - 72 horas	≤ 24 hora ^d	≤ 1 hora	≤ 1 hora	≤ 1 hora
Consistencia de recubrimiento	100 % bordes, esquinas y interior > superficies planas	Espesor uniforme, controlado por cuchilla de aire	Inconsistente, basado en la habilidad del operador, tiende a ser fino en los bordes, esquinas, superficies interiores sin recubrimiento	Inconsistente, basado en la habilidad del operador	Inconsistente, más delgado en bordes, esquinas y lo más profundo	100% Recubierto	100% Recubierto
Adherencia al sustrato de acero	Metalúrgico - 3600psi	Metalúrgico - 3600psi	Mecánico 400 - 600psi	Mecánico - 1500psi	Mecánico 400 - 600psi	Mecánico 300 - 500psi	Mecánico 300 - 500psi
Resistencia a la abrasión y dureza	Capa Intermetálica 179 - 250 DPN	≈ 70 DPN	No resiste la abrasión	≈ 70 DPN	75 DPN	≈ 70 DPN	75 DPN
Apariencia del terminado	Varios; gris mate, brillante, lentejuelas o combinado	Controlado; altamente mínimo con lentejuelas	Terminado liso; ideal para color de terminado	Gris mate, áspero	Gris mate, áspero comparado con electro galvanizado	Terminado liso; brillante, menos pasivado	Terminado liso; gris opaco a brillante; controlado por los aditivos
Condición de exposición	Interior y exterior	Interior o leve condición corrosiva	Interior y exterior	Interior y exterior	Interior y exterior	Interior	Interior
^a Rango basado en ASTM, ISO y CSA, espesor mínimo para todos los grados, clases, según por las especificaciones							
^b Total para ambos lados de la placa							
^c Rango basado en ASTM espesor mínimo para todos los grados, clases, etc., abarcado por las especificaciones							
^d Depende del sellador de la capa superior							

Capítulo 4

Con base a los objetivos y alcances planteados en el proyecto de investigación se delimitaron las diferentes variables experimentales, como: tipo de celda, corriente, tiempos, pH, área de recubrimiento, temperatura, tipo de solución y distancia ánodo-cátodo, con el objetivo de obtener los espesores requeridos por la industria, [35].

4.1. Diseño de la celda electrolítica

Se diseñó una celda para experimentación de recubrimientos electrolíticos con una cubierta compuesta por tres soportes para sujetar los ánodos y el cátodo y un sistema de guías para cambiar la distancia entre ánodos y cátodo. La celda tiene una longitud de 210 mm, un ancho de 108 mm y una altura de 63 mm como se observa en la Figura 4.1 y 4.2, conservando la configuración de dos ánodos y un cátodo.

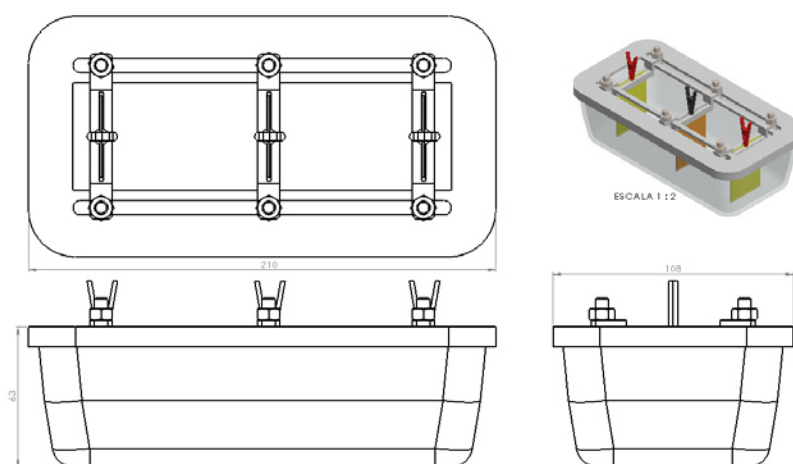


Figura 4.1. Dimensiones de la celda



Figura 4.2. Celda electrolítica construida

4.2. Selección Área Catódica.

Con base a las dimensiones y forma de la celda se calculó el área catódica a recubrir con la Ecuación 4.1, siendo L longitud y H_R altura del cátodo, en la Figura 4.3 se presenta una imagen de dicha área, donde se tiene las dimensiones de las muestras:

$$L = 37 \text{ mm}, H_T = 55 \text{ mm}, H_R = 45 \text{ mm}$$

$$A_R = L * H_R = 0.37 \text{ dm} \times 0.45 \text{ dm} = 0.1665 \text{ dm}^2 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Es importante señalar que el área de exposición depende de la capacidad de la fuente y/o rectificador utilizado, ya que está limitado por la corriente máxima que pueda proporcionar.

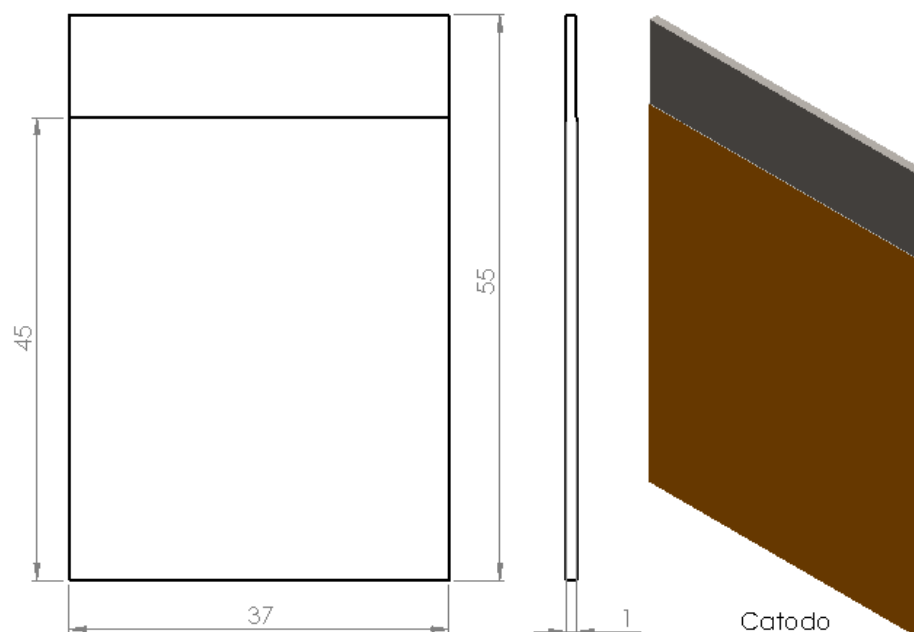


Figura 4.3. Dimensiones del cátodo o sustrato

4.3. Preparación Solución Electrolítica

Para la composición de la solución electrolítica [36] y [37] existen medios ácidos y alcalinos, sin embargo por factores ambientales y de toxicidad se delimito la composición química a una solución acida, donde se utilizaron dos (2) composiciones basadas en sulfatos y cloruros Tabla 4.1 y 4.2 [36], además de las condiciones de operación, como pureza de los ánodos, tipo de sustrato, temperatura, densidad de corriente y pH de la solución.

Tabla 4.1. Composición de la solución A y condiciones de operación

<i>Composición de la solución</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Condiciones de operación</i>
ZnSO₄·7H₂O	240 g/l	Ánodo: Zinc (99%)
Na₂SO₄	40 g/l	Cátodo: Acero 1018
H₃BO₃	40 g/l	Temperatura: 293 K
		Densidad de corriente: 1-9 A/dm ²
		pH: 4

Tabla 4.2. Composición de la solución B y condiciones de operación

<i>Composición de la solución</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Condiciones de operación</i>
ZnCl₂	90 g/l	Ánodo: Zinc (99%)
KCl	100 g/l	Cátodo: Acero 1018
Na₃C₆H₅O₇·2H₂O	10 g/l	Temperatura: 293 K
EDTA-2Na	4 g/l	Densidad de corriente: 1-9 A/dm ²
H₃BO₃	35 g/l	pH: 4

4.3.1. Densidad de Corriente y tiempos

Con base al área seleccionada y la densidad de corriente máxima de la fuente de corriente de 9 A/dm² se calculó el suministro de corriente Ecuación 4.2:

$$I = \alpha * D \quad \text{Ecuación 4.2}$$

I: Intensidad de corriente (A)

α: Superficie catódica (dm²)

D: Densidad de corriente (A/dm²)

Para placas delgadas rectangulares la superficie catódica está dada por la Ecuación 4.3:

$$\alpha = 2 * A_R \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Como criterio de comparación entre las muestras a recubrir se propuso experimentar con cinco densidades de corriente, con las cuales se calculó la intensidad de corriente (Ecuación 4.4) Tabla 4.3, para cada caso. Tiempos de exposición los cuales se presentan en la Tabla 4.4. Los tiempos se seleccionaron con relación a la literatura y con el objeto de obtener dentro de este espectro los espesores deseados.

$$I_1 = 2 * A_R * D_1 \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Tabla 4.3. Intensidades de corriente.

Área (dm ²)	Superficie Catódica (dm ²)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Intensidad de Corriente (A)
0.1665	0.333	0.1	0.033
0.1665	0.333	1.0	0.333
0.1665	0.333	2.5	0.8325
0.1665	0.333	5.0	1.665
0.1665	0.333	9.0	3.33

Tabla 4.4. Tiempos de exposición

Tiempo (min)						
0.5	1	3	5	10	15	30

Utilizando las leyes de Faraday y el cambio gravimétrico de las muestras con el recubrimiento de zinc electrolítico, se obtiene el peso de zinc depositado Ecuación 4.5, la eficiencia de la solución Ecuación 4.6, el equivalente electroquímico Ecuación 4.7 y el espesor teórico Ecuación 4.8.

$$G = m_1 - m_2 \quad \text{Ecuación 4.5}$$

m_1 : Peso de la pieza con recubrimiento (g)

m_2 : Peso de la pieza sin recubrimiento (g)

G : Peso del recubrimiento (g)

$$G = E_q * I * t * \eta \quad \text{Ecuación 4.6}$$

E_q : Equivalente electroquímico de la solución (g/A.h)

t : Tiempo de exposición electrolítica (h)

η : Rendimiento o eficiencia de la solución

$$E_q = \frac{e_{qs}}{f} = \frac{p_{atE}/V_E}{f} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

e_{qs} : Equivalente en gramos de la solución (g/mol)

f : Constante de Faraday (96500C)

p_{at_E} : Peso atómico del elemento (g/mol)

V_E : Valencia del Zinc

$$S = \frac{G}{\alpha \cdot \gamma} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

S : Espesor del recubrimiento (mm)

γ : Peso específico (g/cm³)

Por ejemplo para una muestra, con una densidad de corriente de 1,0 A/dm², un tiempo de 3 minutos y solución electrolítica X, se tiene un espesor teórico de 7 µm. Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Ejemplo de matriz de experimentación

<i>Nº Probeta</i>	<i>X</i>
Peso inicial m_1 (g)	13.3900
Tiempo t (min)	3.0
Intensidad I (A)	0.333
Densidad de corriente D (A/dm ²)	1.0
Peso final m_2 (g)	13.4061
Peso del recubrimiento G (g)	0.0161
Rendimiento de la solución η	0.79
Espesor Teórico e (µm)	7.0

4.4. Diagrama del Proceso de Electrozincado.

4.4.1. Descripción del Proceso.

Previo a que se deposite el recubrimiento metálico, la superficie a cubrir debe estar libre de impurezas, tales como grasa, polvo y óxidos. Para ello, se aplican procedimientos de preparación como el pre-tratamiento mecánico de las superficies

como lo es el pulido y los métodos químicos de pretratamiento de superficies (Figura 4.5); el desengrasado a través de sustancias alcalinas, hidrocarburos clorados, o por vía electrolítica; así como el decapado [9]. Antes de que una de las pieza se incorpore al proceso de pulido, desengrasado y recubrimiento, debe realizarse una inspección previa para asegurar que la pieza no presente defectos inaceptables que no se puedan corregir durante el recubrimiento. Para este proceso se estableció el siguiente procedimiento:

Pretratamiento mecánico: Este proceso depende de las condiciones iniciales del sustrato a recubrir, el cual consiste en la eliminación de bordes, filos, rebaba, asperezas y óxidos, mediante granallado, arenado, pulidos entre otros.

- Pulido con papel de lija N° 500
- Enjuague con agua destilada

Limpieza inicial (Desengrase): En el paso inicial se requiere una inspección visual previa para eliminar defectos, bordes, asperezas y deformaciones superficiales con métodos como pulido o esmerilado o el proceso pertinente según el resultado esperado, luego se procede a realizar una limpieza inicial o desengrase, Figura 4.5 con un agente solvente, para lo cual se utilizó bórax y una fibra.

1. Preparación de 50 g/l de bórax
2. Tallado con una fibra
3. Enjuague en agua destilada
4. Secado con aire caliente y Medición de peso inicial

Decapado: El decapado con ácido se utiliza para eliminar impurezas y óxidos a través de un ataque químico, el cual frecuentemente se aplica después de un lavado alcalino. Se utilizan diferentes ácidos, solos o mezclados, entre ellos se encuentran el ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico y fosfórico, [4] (Figura 4.5).

1. Preparación de ácido clorhídrico HCl al 10%
2. Decapado durante 30 segundos
3. Enjuague en agua destilada

Electrozincado: Es el método de recubrimiento superficial para mejorar la resistencia a la corrosión del acero y de las aleaciones de hierro, consiste en recubrir las superficies mediante vía electrolítica [9]. La configuración del proceso de electrozincado

sobre piezas metálicas se muestra en la Figura 4.5, dicho proceso debe de incluir el cátodo (pieza a recubrir), ánodo (fuente de iones metálicos a depositar), electrolito (solución con iones del metal a depositar) y fuente de poder (proporciona la cantidad de corriente necesaria para realizar el depósito del metal). Por otro lado la repetitividad es un aspecto fundamental en la industria que permite dar garantía de las características de un proceso o un producto, debido a ello se diseñó la celda mostrada en la Figura 2.3, cuyo sistema de transferencia de energía está dividido en la conductividad eléctrica (Fuente/Rectificador) y la electrolítica (oxidación – reducción). A continuación se describen los pasos a seguir para la preparación de las soluciones electrolíticas seleccionadas:

1. Preparación de un litro de solución con agua estilada con agitación constante.
2. Adición de todos los reactivos Tabla 4.1 y Tabla 4.2
3. Agitación hasta disolución total.

Activación de ánodos: Con el objeto de hacer la transferencia de iones de zinc más eficiente a través de la electrolisis, se sumerge el ánodo en una solución de activación, la cual puede consistir en diluciones de los siguientes ácidos: nítrico, sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico y fosfórico Figura 4.5.

1. Preparación ánodos con un área igual al área de los sustratos
2. Preparación de ácido clorhídrico HCl al 10%
3. Activación durante 10 segundos
4. Enjuague en agua destilada

Enjuagues: Después de cada paso es muy importante realizar un enjuague en agua con un pH neutro como el agua destilada haciendo más limpio el proceso y evitar la contaminación de la solución electrolítica y de todas las etapas del proceso.

1. Todos los enjuague se deben hacer en agua destilada (pH neutro)
2. Enjuague final
3. Secado con aire caliente
4. Medición peso final

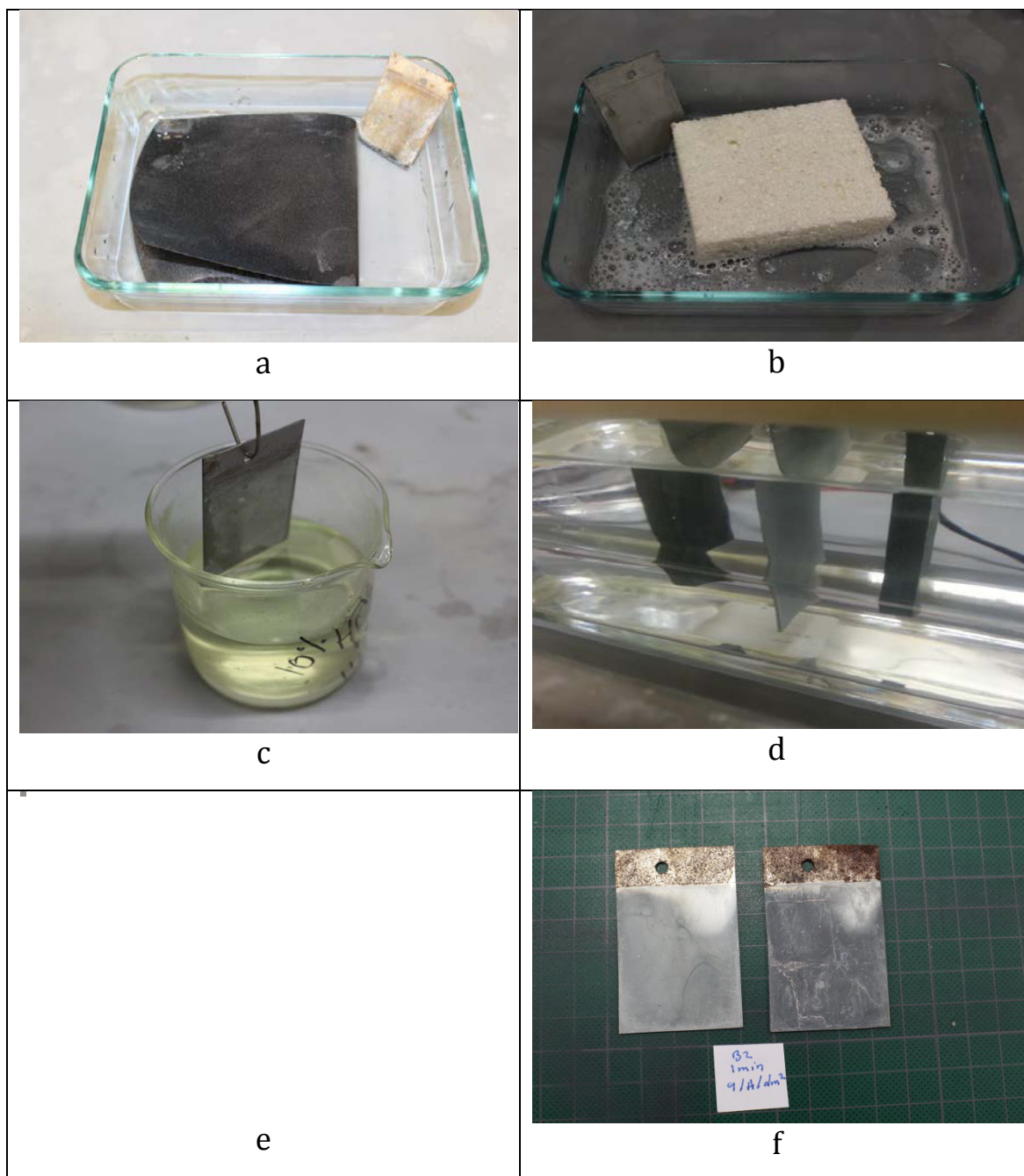


Figura 4.4. a)Pretratamiento mecánico, b)Desengrase, c)Decapado, d)Electrozincado, e)Activación de ánodos, f)Enjuague y secado

En la Figura 4.4 se presenta el diagrama de proceso electrozincado completo utilizado para la realización de los recubrimientos de zinc. Se puede observar que este proceso consta de las siguientes etapas:

1. Limpieza inicial (desengrase con bórax)

2. Enjuague 1 (agua destilada)
3. Decapado (solución de HCl al 10%)
4. Enjuague 2 (agua destilada)
5. Electrozincado (solución A y B)
6. Enjuague 3 (agua destilada)
7. Pasivado.

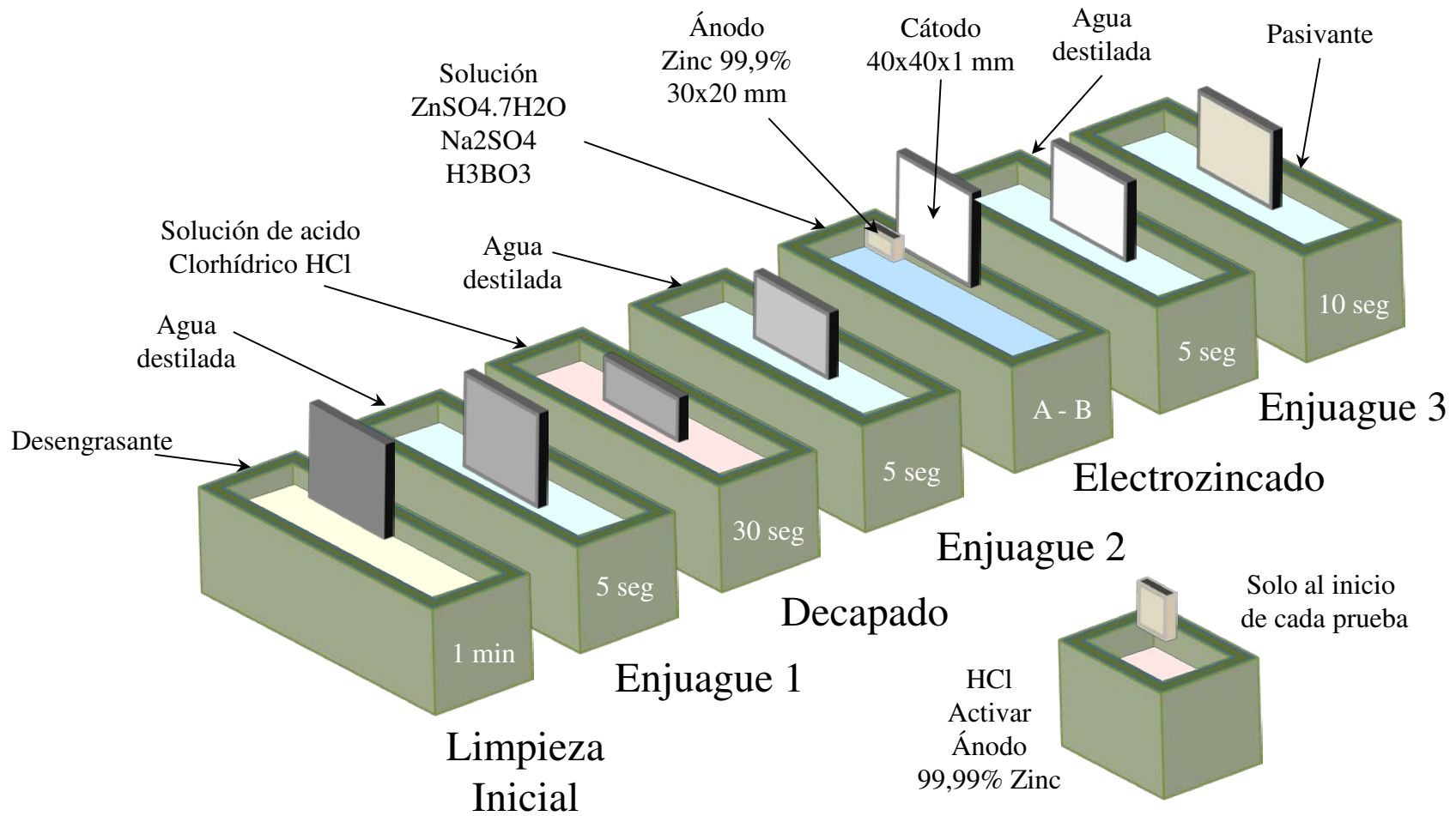


Figura 4.5. Proceso de experimentación de electrozincado por pasos

4.5. Matriz de Experimentación

Con base a los parámetros mencionados se hizo diferentes matrices de experimentación con su respectiva nomenclatura.

4.5.1. Nomenclatura

Tabla 4.6. Identificación de en densidad de corriente y tiempo

<i>Número</i>	<i>Tiempo t (min)</i>	<i>Intensidad I (A)</i>	<i>Densidad de corriente D (A/dm²)</i>
1	5.0	0.3330	1.0
2	5.0	0.8325	2.5
3	5.0	1.6650	5.0
4	15.0	0.3330	1.0
5	15.0	0.8325	2.5
6	15.0	1.6650	5.0
7	30.0	0.3330	1.0
8	30.0	0.8325	2.5
9	30.0	1.6650	5.0
10	10.0	3.0000	9.0
11	30.0	0.0330	0.1
12	3.0	1.6650	5.0
13	10.0	1.6650	5.0
14	3.0	0.3330	1.0
15	10.0	0.3330	1.0
16	3.0	0.8325	2.5
17	10.0	0.8325	2.5
18	3.0	3.0000	9.0
19	5.0	3.0000	9.0
20	1.0	1.6650	5.0
21	1.0	3.0000	9.0
22	0.5	1.6650	5.0
23	0.5	3.0000	9.0

Con base a los tiempos y las densidades de corriente en la Tabla 4.6 se relacionan el número de muestra, el tiempo de exposición, la densidad de corriente y la intensidad de corriente. Con el objeto de hacer más eficiente el proceso de electrozincado se incluyeron dos variables adicionales, en la Tabla 4.7 se asignó un número decimal, que relaciona el tipo de agitación y la distancia ánodo - cátodo.

Tabla 4.7. Identificación en tipo de agitación y distancia ánodo – cátodo

<i>Número Decimal</i>	<i>Agitación</i>	<i>Distancia Ánodo - Cátodo</i>
---	Ultrasonido	N/A
.1	Sin	N/A
.2	CR	N/A
.3	Sin	2,5 cm
.4	Ultrasonido	2,5 cm
.5	Sin	1 cm
.6	Ultrasonido	1 cm
.7	Ultrasonido	Ext. Celda
.8	Sin	Ext. Celda
.9	Burbujeo	Ext. Celda

En la Figura 4.6, se presenta la estructura de la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras electrozincadas con el proceso CIIIA.

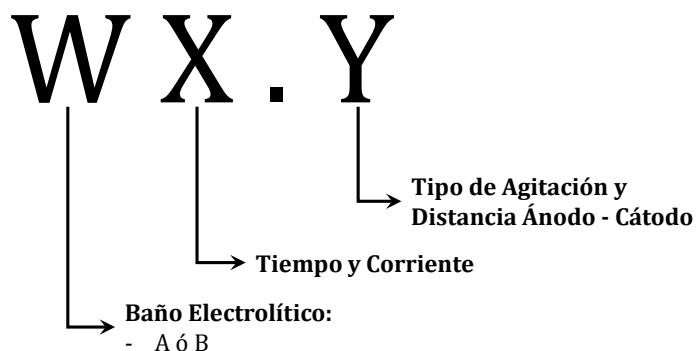


Figura 4.6. Estructura de nomenclatura utilizada

Con base a la investigación, la literatura y la industria en el Apéndice A se consignan todas las matrices experimentales con sus respectivos espesores por ultrasonido.

4.6. Caracterización de recubrimientos electrozincados.

Para la caracterización de los recubrimientos se utilizaron diferentes técnicas y equipos de laboratorio, los cuales son descritos en este apartado. Esto con el fin de determinar cuáles condiciones de electrozincado producen la mejor combinación de propiedades como son el espesor, morfología, adherencia entre otras.

4.6.1. Espesores por ultrasonido.

Para medir el espesor del recubrimiento electrozincado se utilizó un equipo de ultrasonido con un transductor acoplado marca Elcometer bajo norma ASTM E797 [38]. Este equipo se muestra en la Figura 4.8. La medición de espesores se realizó en varios puntos de la muestra, obteniendo 9 mediciones por muestra en cada lado del recubrimiento y sacando promedio de estos resultados.

4.6.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Una vez obtenidas las piezas electrozincadas se prepararon muestras por la técnica de metalografía, para poder analizar la morfología superficial y transversal en los recubrimientos con las diferentes variables utilizadas mediante la observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). El equipo utilizado para este efecto fue un JEOL JSM 5800, el cual se presenta en la Figura 4.8, este microscopio consta de un sistema de análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS), bajo norma ASTM F1375 [39], para determinar los elementos presentes y en forma semicuantitativa que cantidad hay de cada uno de ellos.

4.6.3. Prueba acelerada de corrosión (Cámara de Niebla Salina)

Para realizar la prueba de cámara de niebla salina, se utilizó un equipo Q-FOG/Q-LAB Cyclic Corrosion Tester, este equipo se presenta en la Figura 4.8, las pruebas se

realizaron bajo los lineamientos de la norma ASTM B117 [40], con parámetros de operación de 35 °C, humedad relativa del 100 %, solución salina al 5% y tiempos de exposición de 24 hrs.

4.6.4. Pruebas de adherencia de recubrimiento.

La prueba de adherencia de recubrimientos se realiza con el objetivo de verificar si el recubrimiento está bien adherido al sustrato. Para tal efecto se utilizó la prueba de adherencia de cinta para bajos espesores bajo la norma ASTM D3359-08 [41], con el equipo Elcometer el cual se observa en la Figura 4.7, la cual consiste en un rallado y aplicación de una cinta adherente que es retirada y evaluada por inspección visual.

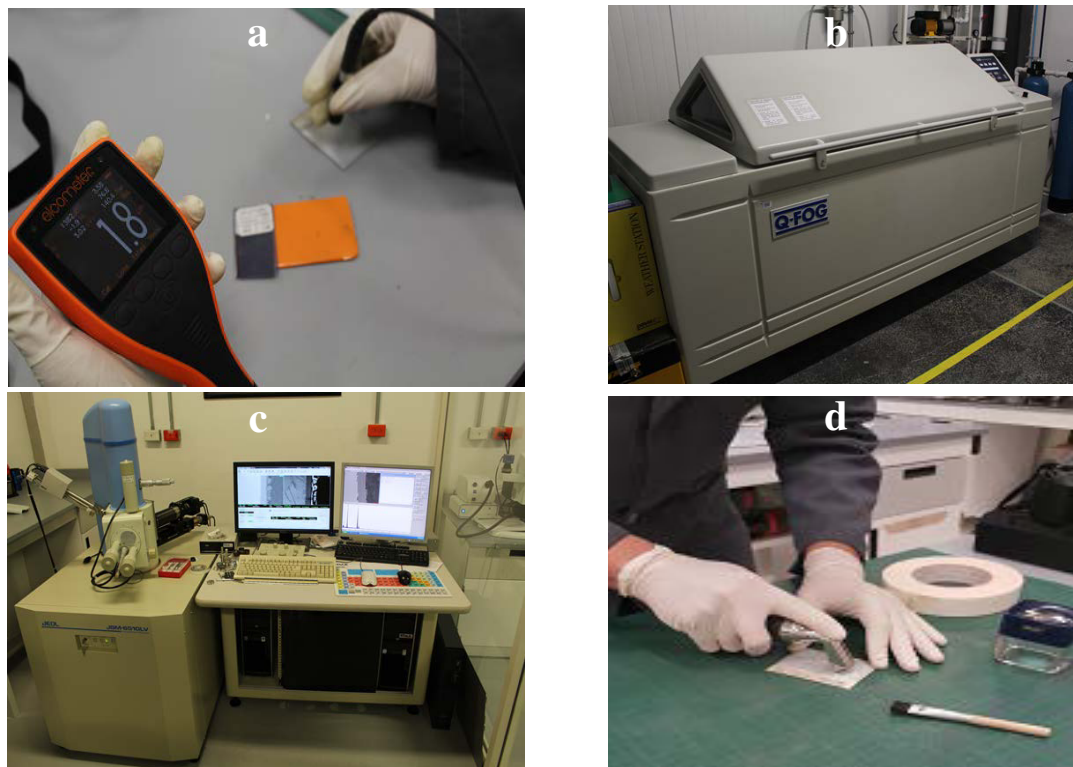


Figura 4.7. a) Espesores por ultrasonido, b) Cámara de niebla salina, c) Microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-5800, d) Equipo Elcometer para adherencia

4.7. Técnicas electroquímicas

Para las técnicas electroquímicas de curvas de polarización potenciodinámicas CPP o de Intersección y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIE se han establecido parámetros específicos según literatura, donde se evalúa la degradación del recubrimiento.

4.7.1. Selección Celda y preparación de electrodos

Celda para placa plana

Para realizar las pruebas de CPP y EIE se utilizó una celda para placas planas modelo K 0235, cuyo diseño permite que su uso sea simple y fácil de usar para la corrosión y/o investigación de recubrimientos. Puede alojar una amplia gama de tamaños de electrodos, eliminando la necesidad de mecanización o procedimientos mecánicos especiales. Se desmonta rápidamente y fácilmente, opera con un volumen de muestra de 250 ml y simplifica las mediciones de la corrosión electroquímica. La celda se construye de un cuerpo de cilindro de vidrio Pyrex TM con tapas de polipropileno. El soporte para las muestras de placa plana puede acomodar electrodos de trabajo que van desde 1 cm² hasta cualquier espécimen plano y menos de 9.5 mm de espesor.

Preparación de electrodos y electrolito

Para la experimentación se utilizaron dos electrolitos: agua destilada H₂O y cloruro de sodio NaCl al 5% en peso preparada con agua destilada. Se eligió este tipo de soluciones debido a que deteriora los metales activos formando cloruros y simula un ambiente de ciudad y marino.

Sistema Electroquímico

Para las técnicas electroquímicas se usó un arreglo de tres (3) electrodos (Figura 4.8), uno de referencia de mercurio - cloruro de mercurio Hg₂/Hg₂Cl₂, comúnmente conocido como electrodo de calomel saturado (SCE), el auxiliar o contraelectrodo de platino y el de trabajo, utilizando un equipo potenciostato/galvanostato/ZRA marca "Solartron, modelo 1285".

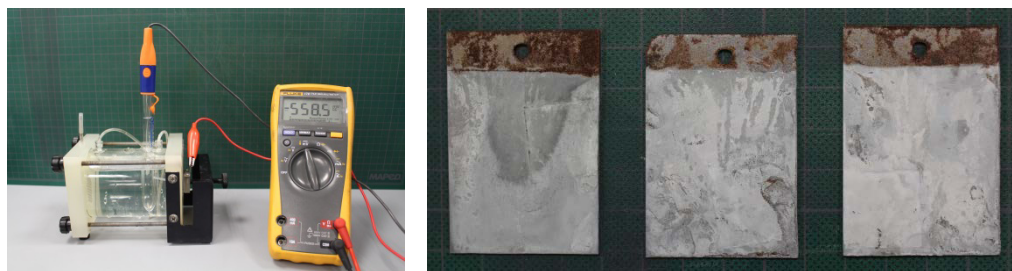


Figura 4.8. Montaje de celda y muestras con recubrimiento

4.7.2. Curva de polarización potenciodinámica CPP

Para las pruebas de polarización potenciodinámicas la norma ASTM G5 [42], establece un barrido de -0.6 a 1.6 V, sin embargo en la técnica de CPP se realizó un barrido de en potencial con un rango de 1600 mV, desde -600 mV a 1000 mV a una velocidad de barrido 60 mV/min, utilizando una área de exposición de 1 cm² y solo medio ciclo ya que solo se desea conocer la velocidad de corrosión y si existe una etapa de pasivación, sin embargo para utilizar la extrapolación de Tafel solo se hacen barridos en +- 300 mV a partir del potencial de corrosión E_{corr} .

4.7.2.1. Rectas de Tafel

Experimentalmente para determinar los valores cinéticos de i_{corr} , β_a y β_c se utilizó la representación gráfica de las curvas de polarización (Diagrama de Evans) donde la densidad de corriente está en una escala logarítmica, debido que es más fácil observar la relación entre el sobrepotencial η y el log i . [17]

Región anódica

Es la región en la cual el potencial es $\eta/\beta_a \gg 1$ y está se denomina región o dominio de Tafel anódico. Ecuación 4.9

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Dónde:

$$\eta = a_a + b_a \log i$$

$$a_a = 2.303\beta_a \ln i_0$$

$$b_a = 2.303\beta_a$$

Región Catódica

Es la región en la cual el potencial es $\eta/\beta_a \ll 1$ y está se denomina región o dominio de Tafel catódico. Ecuación 4.10

$$i = i_c = -i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad \text{Ecuación 4.10}$$

Dónde:

$$\eta = a_c - b_c \log|i|$$

$$a_c = 2.303\beta_c \ln i_0$$

$$b_c = 2.303\beta_c$$

Por otro lado se evaluó según norma ASTM G5 [42], G59 [43] y G102 [44], teniendo en cuenta la R_{TC} y para la estimación de las pendientes se utiliza un rango de 20 a 50 mV a partir el potencial de corrosión E_{corr} [44].

4.7.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE

Los diagramas de Nyquist y Bode se obtienen de las pruebas de impedancia electroquímica EIE donde se utilizó un barrido de frecuencia inicial de 10 MHz hasta 0.01Hz con una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV [12].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Por analogía para determinar la velocidad de corrosión por este método se tuvo en cuenta el valor de R_{TC} que es equivalente a R_p y la constante B, Ecuación 4.11, la cual normalmente oscilan entre valores de 60 y 120 mV, típicamente se realiza una aproximación haciendo la suposición que la pendiente anódica sea igual a la pendiente catódica e iguales a 120mV, donde se describe un proceso en activación de $B = 26$ mV. [28].

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Ecuación 4.11}$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{(120\text{mV})(120\text{mV})}{2.303(120\text{mV} + 120\text{mV})} = 26.053 \text{ mV} \approx 26 \text{ mV}$$

Conociendo la corriente de corrosión se puede calcular la velocidad mediante la Ecuación 4.12

$$CR \text{ (mpy)} = 1.3 \times i_{\text{corr}} \times \frac{P_{eq}}{d} \quad \text{Ecuación 4.12}$$

Dónde:

mpy : Milipulgadas por año

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

P_{eq} : Peso equivalente de la especie que se corroe en g/mol

d : Densidad de la especie que se corroe en g/cm^3

Capítulo 5.

Los resultados se presentan es con base a las soluciones utilizadas, y las matrices experimentales planteadas. Las diferentes técnicas y normas utilizadas en la experimentación consistieron en la realización de medición de espesores por ultrasonido y microscopia electrónica de barrido, análisis de morfología superficial y transversal, pruebas aceleradas de corrosión en cámara de niebla salina, y mediciones de adherencia.

5.1. Solución electrolítica - solución A (Sulfatos)

Los resultados de la solución electrolítica A (Sulfatos) permitieron obtener buenos espesores y morfologías superficiales y transversales aceptables.

5.1.1. Espesores (Ultrasonido)

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos de las matrices de experimentación de la solución electrolítica A, donde se tienen múltiples variaciones en el espesor medidos por ultrasonidos [38], debido a la densidad de corriente y tiempo. Sin embargo, en la última matriz (Matriz 19 y Figura 5.1) se ven los resultados ideales requeridos por la industria aeronáutica y automotriz en cuanto a los espesores obtenidos entre 1 y 5 μm . Los espesores óptimos se obtuvieron con una densidad de corriente de 5 A/dm^2 , distancia ánodo-cátodo de 8 cm, un pH de 4, agitación por burbujeo de aire y tiempos de electrozincado de 1 y 3 min.(ver *Apéndice A* matrices de experimentación)

Tabla 5.1. Matriz de espesores solución A

<i>Nº</i>	<i>Nº de</i>	<i>Espesor</i>	<i>Nº</i>	<i>Nº de</i>	<i>Espesor</i>
<i>Matriz</i>	<i>Muestra</i>	(μm)	<i>Matriz</i>	<i>Muestra</i>	(μm)
1	A1	0,77	6	A7.5	7,3
	A2	2,82		A8.5	20,1
	A3	5,37		A9.5	44,1
	A4	3	7	A7.6	9,9
	A5	11,2		A8.6	21,1
	A6	18,75		A9.6	46
	A7	9,9	12	A9.7	33,8
	A8	26,4		A10	22,2
	A9	43,04	13	A12.7	2,4
2	A5.1	11,73		A3.7	4,9
	A6.1	15,63		A13.7	12,1
	A7.1	5,92		A6.7	17,8
	A8.1	16,21		A14.7	1
	A9.1	44,86	15	A15.7	3,2
3	A5.2	7,67		A16.7	1,8
	A6.2	17,3		A17.7	6,1
	A7.2	8,04	17	A3.9	7,4
	A8.2	18,33		A13.9	14,3
	A9.2	40,65		A6.9	22,4
4	A7.3	7,7	19	A12,9	3,1
	A8.3	19,6		A18,9	544
	A9.3	36,9		A19,9	9,6
5	A7.4	6,6		A20,9	0,9
	A8.4	20,2		A21,9	1,5
	A9.4	43,1		A22,9	1,7
				A23,9	2,7

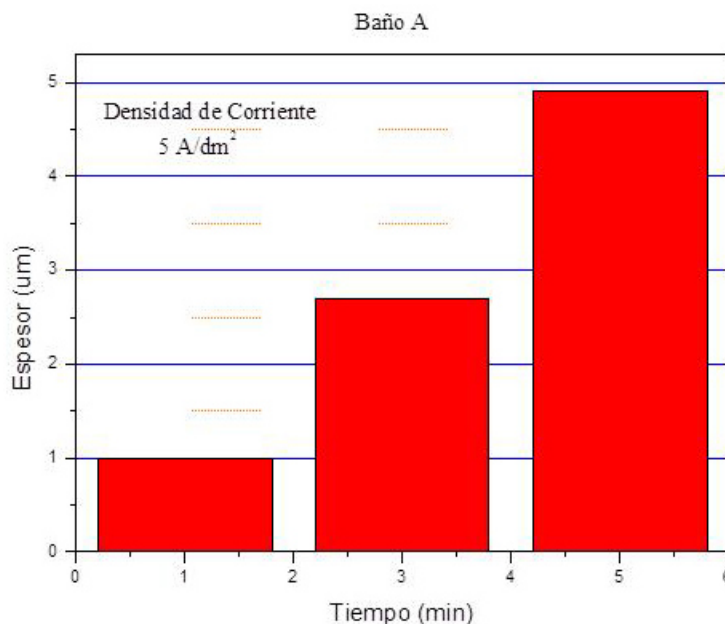


Figura 5.1. Grafica de tiempo contra espesores solución A.

5.1.2. Morfología Superficial (MEB)

Por la observación superficial [39], se obtuvo la microestructura de las piezas electrozincadas con las diferentes condiciones de tiempo y densidad de corriente utilizadas. No se realizó preparación metalográfica para la superficie, solo se seleccionaron las zonas de interés a ser analizadas. Para la morfología superficial y transversal se seleccionaron los resultados de la matriz 19 ya que ésta presenta los espesores ideales, Para las demás morfologías ver el **Apéndice B**

Matriz N° 19

Se diseñó la matriz 19 debido a las necesidades de la industria de aplicar recubrimientos de zinc con espesores menores a 3 μm. Para este objetivo, se varió el tiempo de deposición de 0.5, 1, 3 y 5 min y la densidad de corriente utilizada fue de 5 y 9 A/dm², dejando algunos parámetros fijos como son burbujeo con aire y distancia ánodo-cátodo de 8 cm, el pH.

Las muestras depositadas durante 0.5 min no fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido superficial y transversal debido a que a simple vista se observaron zonas sin recubrimiento.

En la Figura 5.2, se presentan las imágenes superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm^2 . Se puede apreciar que el tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa el tiempo de deposición, los cristales son homogéneos en los tres tiempos utilizados y presentaron crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En los tres tiempos se observan claramente los límites de cristal. Los EDS analizados en la superficie presentaron zinc en su mayoría y solo la muestra depositada con un tiempo de 1min presento el pico de hierro, en el espectro, el cual disminuyo conforme aumento el tiempo de depósito de 3 y 5 min.

La Figura 5.3, presenta las imágenes superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm^2 . El tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa el tiempo de deposición, los cristales son homogéneos en los tres tiempos utilizados, para los tiempos de 3 y 5 min se observaron cristales hexagonales de tamaños diversos y se presentó crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En los tiempos de 3 y 5 min se observan claramente los límites de cristal, mientras que para el tiempo de 1 min no se observan con claridad los límites de cristal. Los EDS de la superficie presentaron zinc y solo la muestra depositada con un tiempo de 1 min presento hierro.

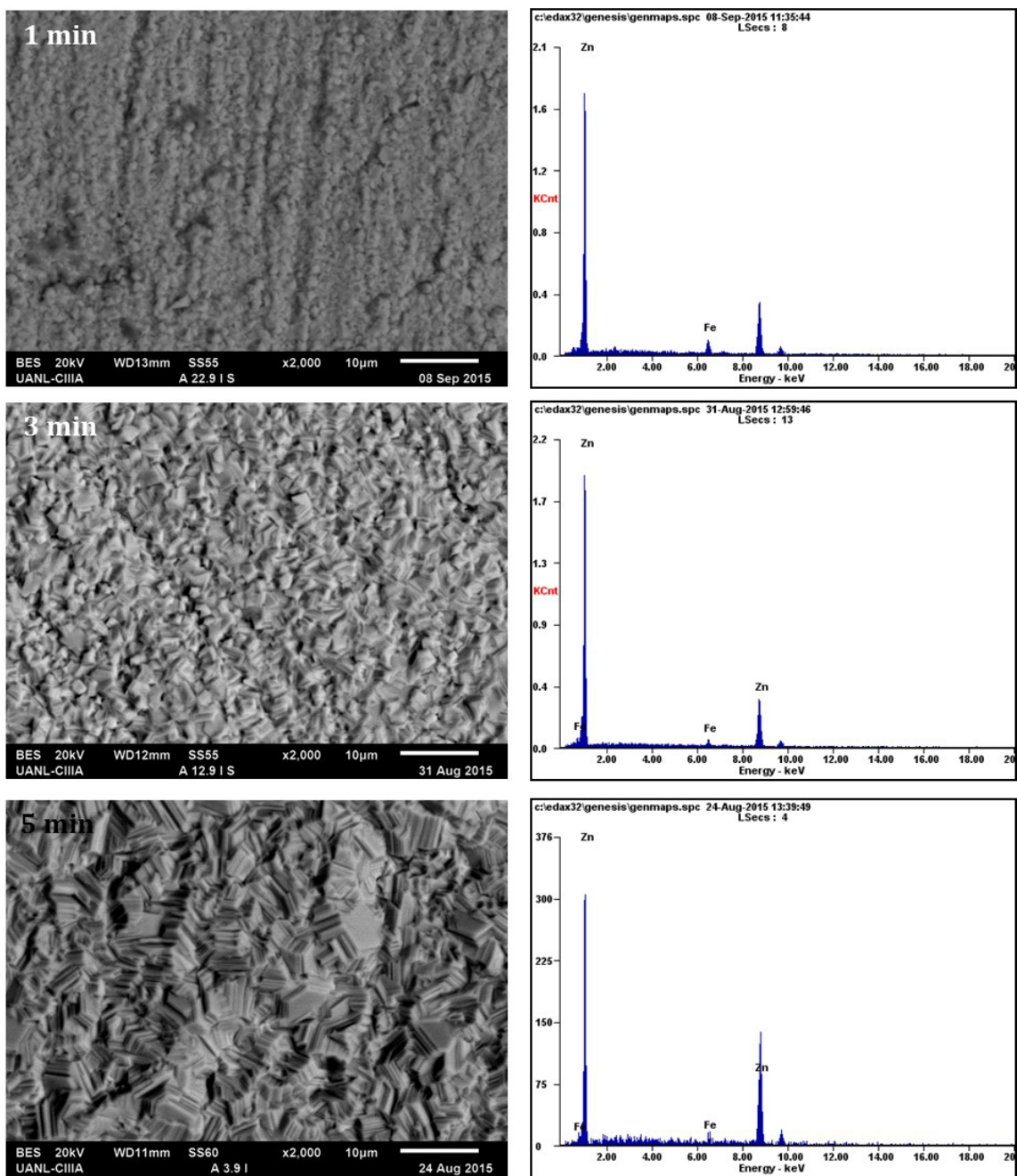


Figura 5.2. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.

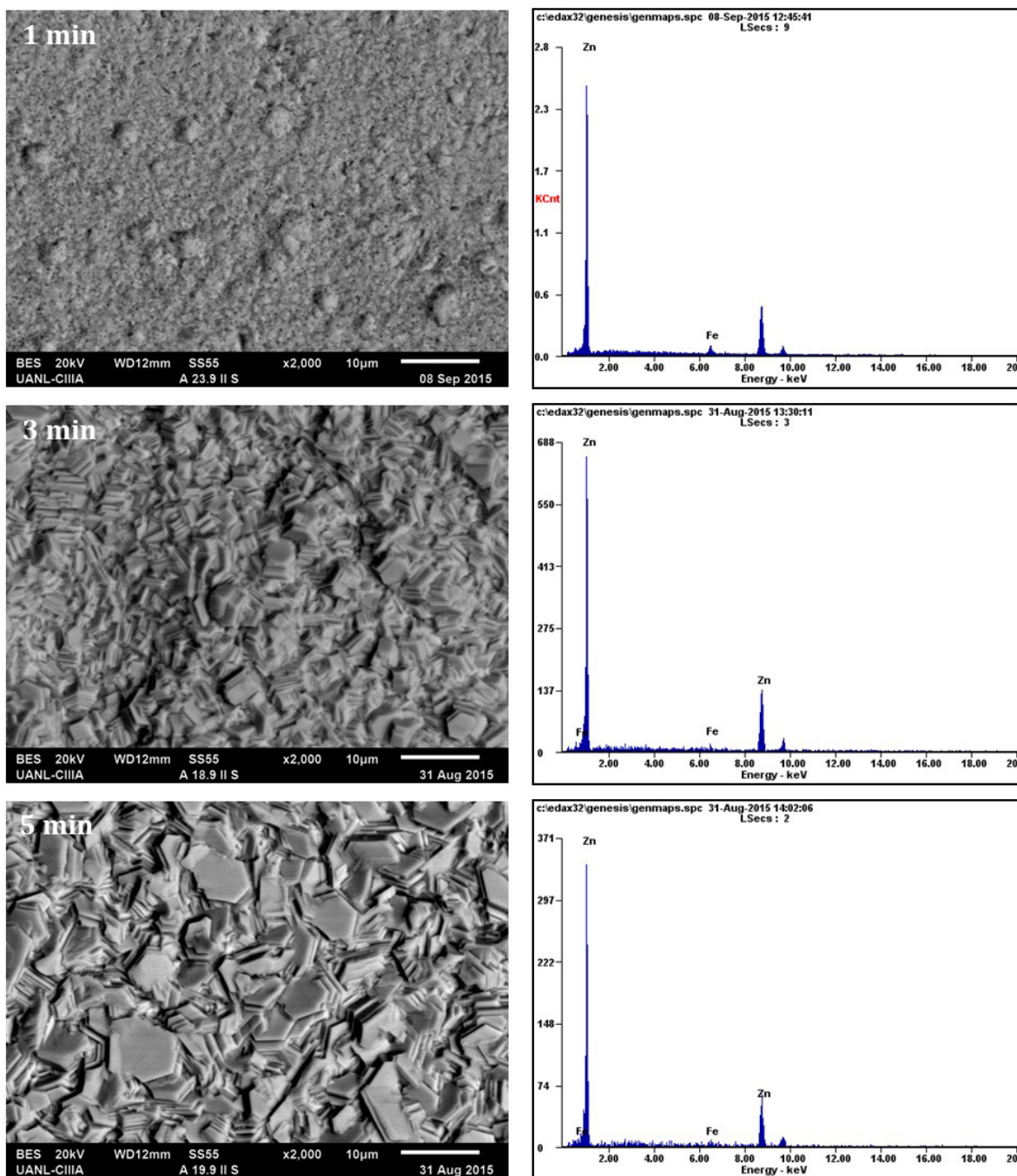


Figura 5.3. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.

5.1.3. Morfología Transversal (MEB)

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía [45], para poder medir el espesor y la morfología transversal [39] presentada por los recubrimientos electrozincados, mediante la observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). La preparación metalográfica consistió en desbastar las muestras en sección transversal con los diferentes abrasivos de carburo de silicio, para después pulir las muestras con pasta de diamante, y así con ataque químico poder revelar la microestructura. En esta sección se presentan las imágenes transversales de las muestras analizadas en sección superficial con el fin de comparar las características mostradas por los recubrimientos con las diferentes variables utilizadas.

Matriz N° 19

En la Figura 5.4, se presentan las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm^2 . Se puede observar el aumento del espesor en función del tiempo, todos los recubrimientos presentan una morfología compacta sin la presencia de poros y grietas. El análisis EDS presentó Zn, Cl, S y O en la zona del recubrimiento.

La Figura 5.5, presenta las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm^2 . Todos los recubrimientos depositados con estas condiciones presentaron agrietamientos los cuales llegan hasta el sustrato. Se aprecia también, el incremento del espesor en función del tiempo de depósito. Los análisis EDS de la sección transversal de los recubrimientos depositados en estas condiciones presenta Zn, Cl, S y O, adicionalmente se observó Si y Al probablemente proveniente de la preparación metalográfica.

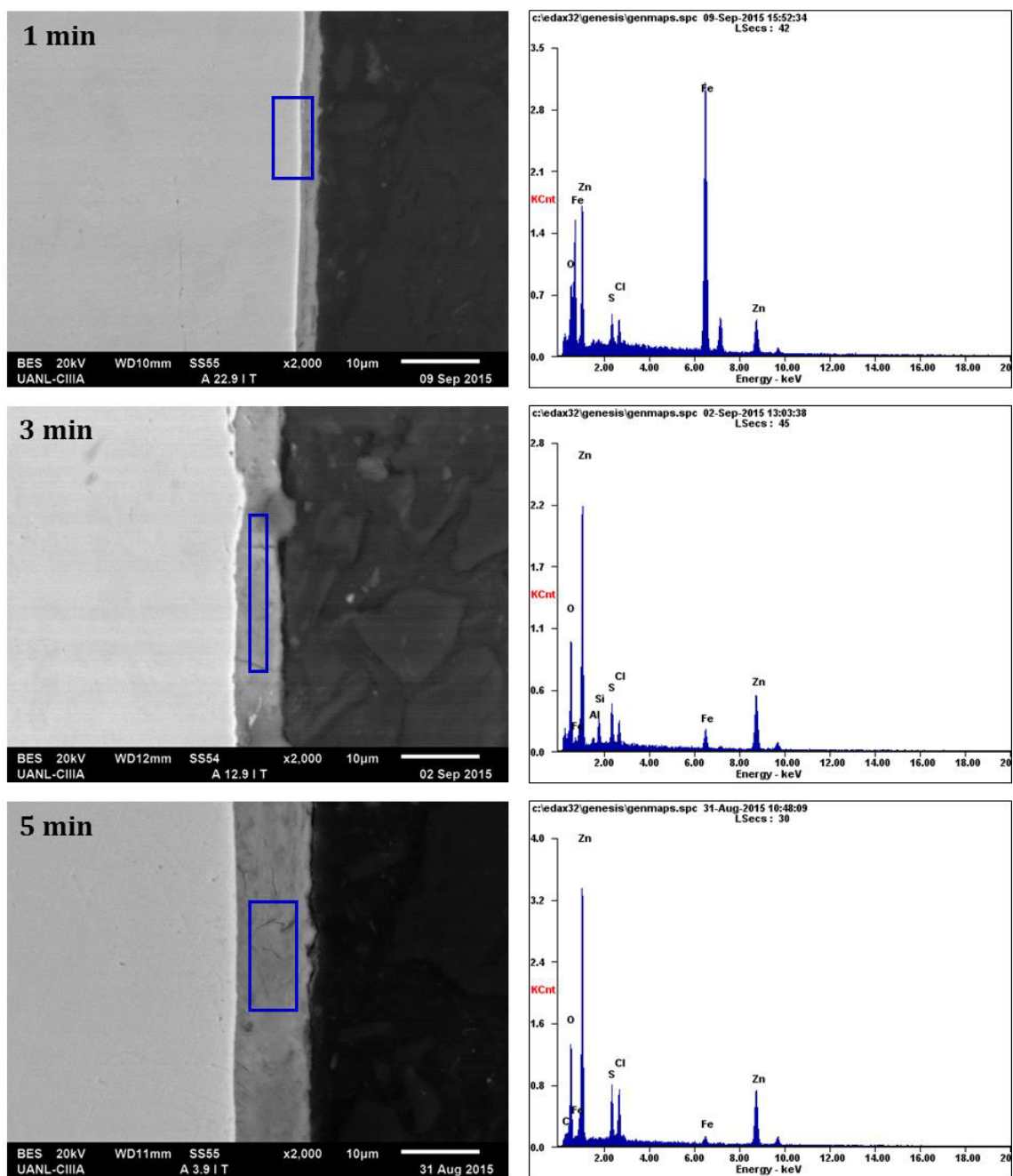


Figura 5.4. Morfología transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min

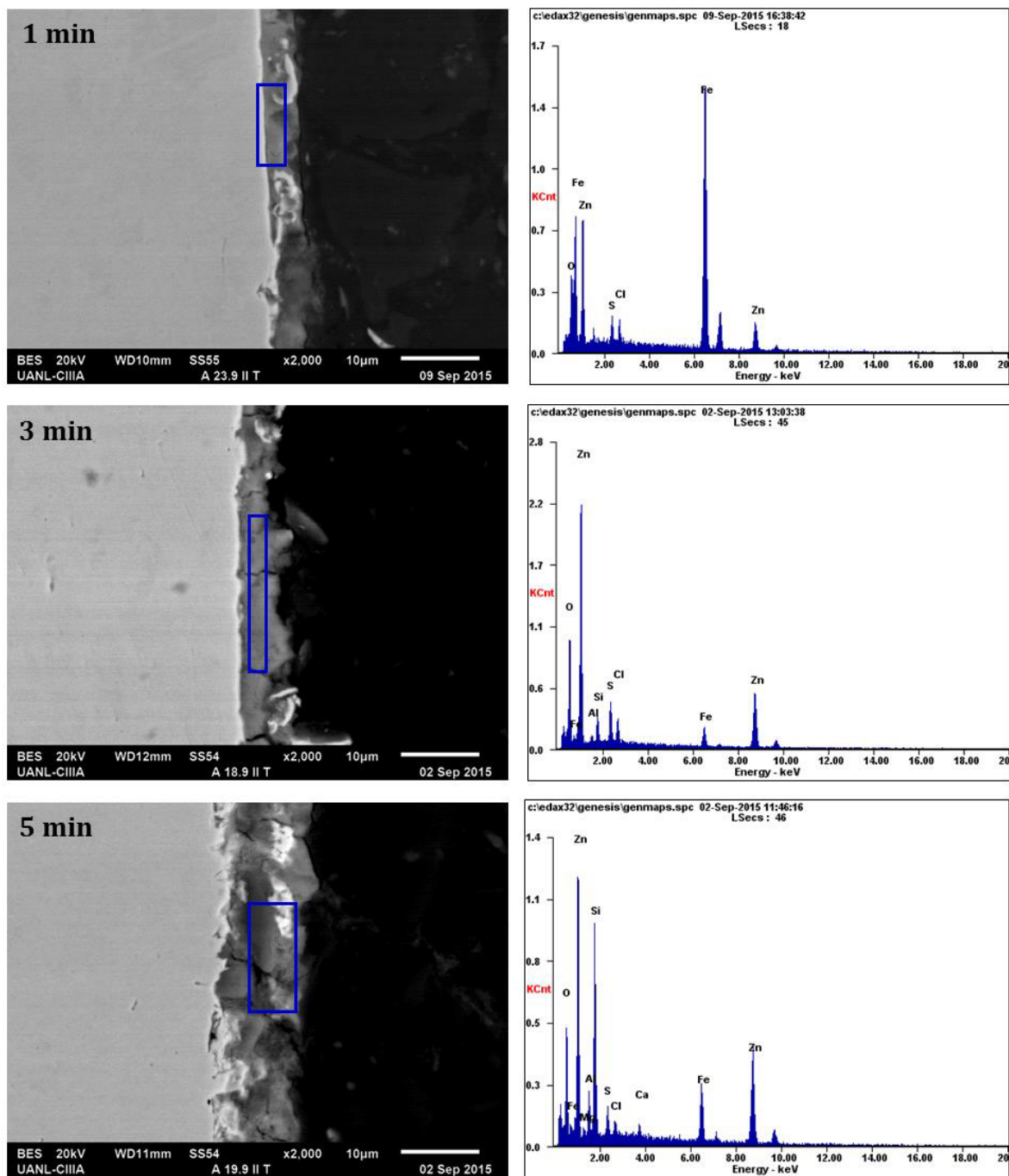


Figura 5.5. Morfologías transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min

5.1.4. Prueba acelerada de corrosión

Con el objeto de obtener el comportamiento de la oxidación de coloración blanca debida al Zinc y la oxidación de coloración roja debida al contenido de hierro del sustrato se realizó la prueba de cámara salina bajo la norma ASTM B117 [40], en la solución A, con los siguiente parámetros. Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Parámetros cámara de niebla salina solución A

<i>Parámetros empleados en la Cámara de Niebla Salina ASTM B117</i>	
Solución salina	5 %
Temperatura	35° C
H.R.	100 %
Tiempo de exposición	24 horas

Cámara de Niebla Salina

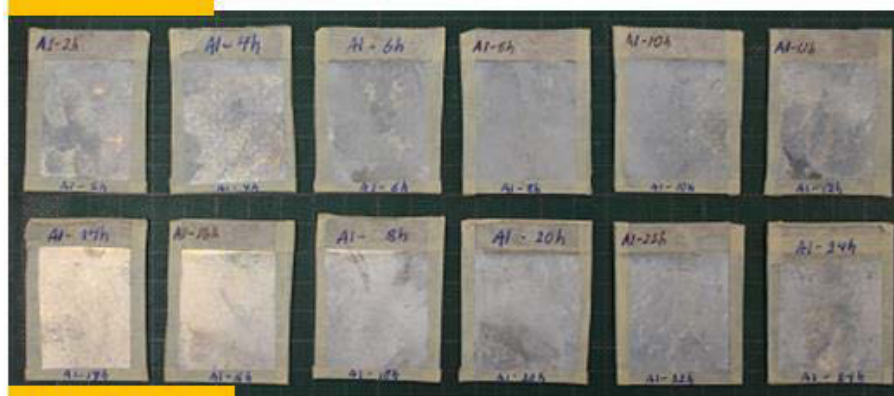
Con base a los resultados obtenidos de espesores, morfología superficial y transversal, se seleccionaron los mejores resultados para la solución A de 1, 3 y 5 minutos, densidad de corriente de 5 A/dm², Tabla 5.3, agitación por burbujeo y un pH de 4

Tabla 5.3. Proceso inicial cámara de niebla salina solución A

Nº Muestra	Parámetros
A1	1 min y 5 A/dm ²
A3	3 min y 5 A/dm ²
A5	5 min y 5 A/dm ²

En la Figura 5.6, se presentan las muestras a evaluar para la cámara de niebla salina, cada muestra se retiró cada dos horas y se evaluó visualmente en la superficie de exposición.

2 a 12 →



A1

14 a 24 →



A3





A5

Figura 5.6. Matriz de exposición a cámara de niebla salina solución A.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos de las muestra a 14 horas y 16 horas de exposición, que es donde se da inicio a la presencia de óxido o herrumbre roja en la muestra de 1 min, debido a la composición química del sustrato de acero 1018, sin embargo en las muestras de 3 y 5 min no se presenta herrumbre roja por su mayor espesor. Por otro lado cabe aclarar que la herrumbre u óxido blanco debido al zinc se presentó desde las 2 horas de exposición, ver en *Apéndice C*.

Tabla 5.4. Resultados cámara de niebla salina solución A

Nº de Muestra / tiempo	A1 / 1 min	A3 / 3 min	A5 / 5 min
14 horas			
Observación:	Para una exposición de 14 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de óxido rojo solo en la muestra de 1 min.		
16 horas			
Observación:	Para una exposición de 16 horas se puede ver el óxido rojo formado en la muestra de 1 min y óxido blanco en las demás.		

5.1.5. Adherencia

Con base a la cantidad de muestras de la matriz realizada en la prueba de cámara de niebla salina se seleccionaron solo las primeras 16 horas, con intervalos de 4 horas para realizar la prueba de adherencia ASTM D3359 [41]. En la Figura 5.7, se presentan las muestras a las cuales se les evaluó la adherencia dando un total de 15 muestras evaluadas. En la Tabla 5.5, se presentan los resultados de adherencia para la solución A con los tres diferentes tiempos de solución utilizados donde se obtuvieron las condiciones óptimas.

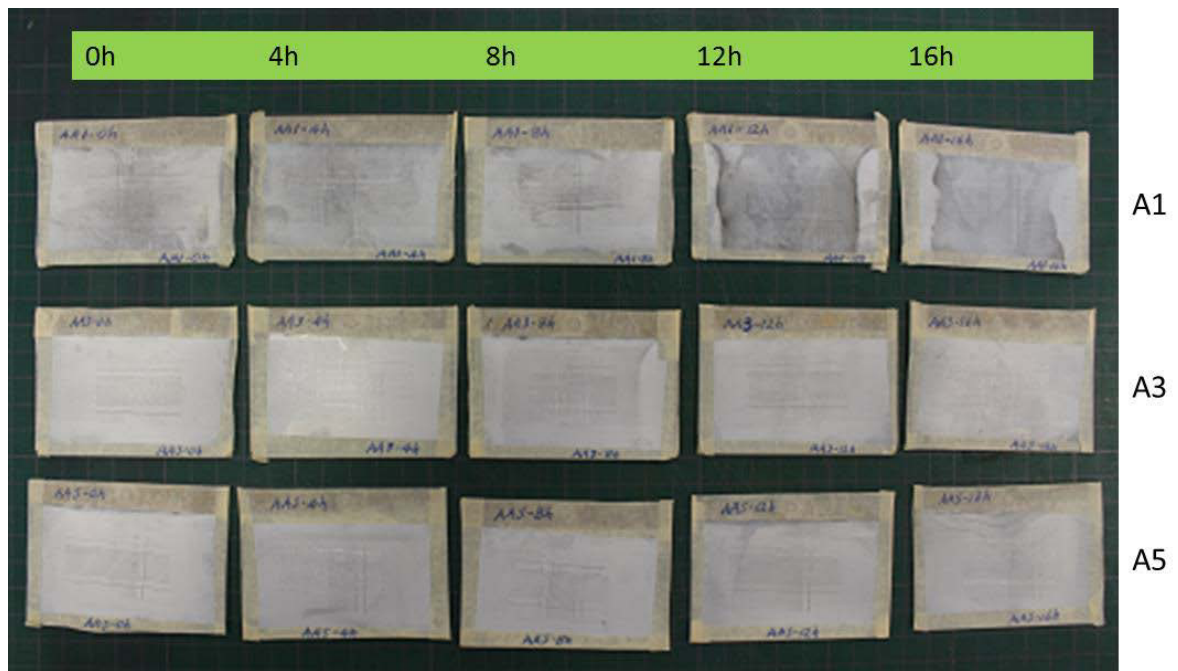


Figura 5.7. Matriz para prueba de adherencia solución A

Resumiendo la matriz de experimentación de la prueba de adherencia con cámara de niebla salina, los resultados se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.5. Resultados prueba de adherencia solución A






Nº de Muestra / tiempo	A1 / 1 min	A3 / 3 min	A5 / 5 min
0 horas			
Observación:	En la exposición de 0 horas no hay desprendimiento del recubrimiento		
4 horas			
Observación:	Para 4 horas no hay desprendimiento del recubrimiento, pero, se observa el óxido blanco.		
8 horas			
Observación:	En 8 horas no hay desprendimiento, pero se ven zonas sin recubrimiento y oxido blanco en todas las muestras		
12 horas			
Observación:	En la exposición de 12, horas no hay desprendimiento, pero, se observa la coloración del óxido rojo en B1.		
16 horas			
Observación:	Para 16 horas se puede ver el deterioro de la muestra de A1 con oxido rojo, A3 y A5 solo presenta oxido blanco.		

Tabla 5.6. Resultados prueba de adherencia solución A.

<i>Exposición (hrs)</i>	<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Clasificación Método (B)</i>	<i>Criterio de Aceptación</i>
Inicial (0)	1	5B	✓
	3	5B	✓
	5	5B	✓
4	1	5B	✓
	3	5B	✓
	5	5B	✓
8	1	5B	✓
	3	5B	✓
	5	5B	✓
12	1	3B	X
	3	4B	X
	5	3B	X
16	1	4B	X
	3	4B	X
	5	3B	X

Las muestras en cámara salina con solución A y los tiempos de 1, 3 y 5 minutos, solo soportan 8 horas de exposición, sin que aparezca óxido rojo.

5.1.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE

Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica EIE se obtuvo la respuesta en resistencia y frecuencia según cada solución evaluada.

Solución de agua destilada H₂O (EIE)

En la prueba de agua destilada se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodeposición de la solución A según la Figura 5.8 de lámina desnuda y Figura 5.9 de muestra A1, para ver las demás muestras por separado ver *el Apéndice F*.

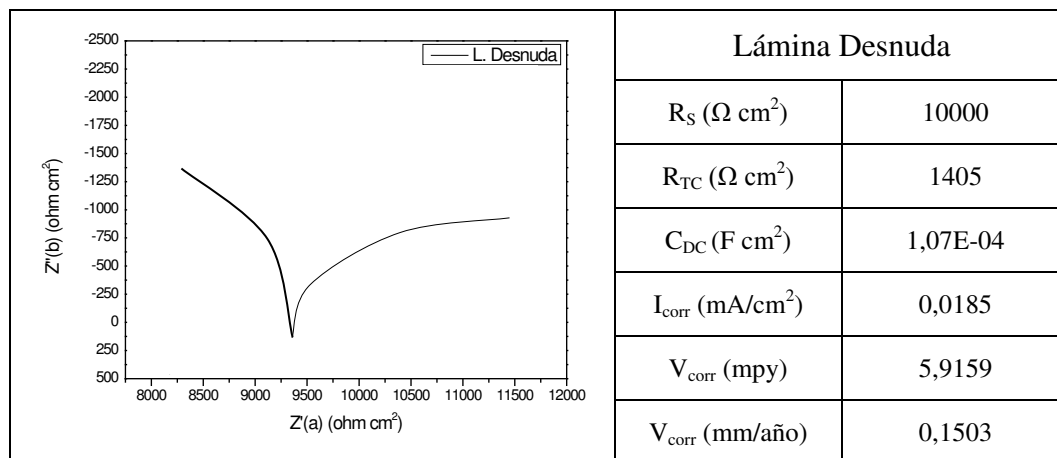


Figura 5.8. Resultados impedancia de lámina desnuda en H_2O

En la prueba de la Figura 5.8 se obtuvo líneas que solo muestra un procesos de corrosion, pero formando una tendencia semicircular propia de la técnica de EIE, este resultado se debe a la gran resistencia del electrolito a transportar corriente eléctrica, [16] donde la velocidad de corrosión es alta.

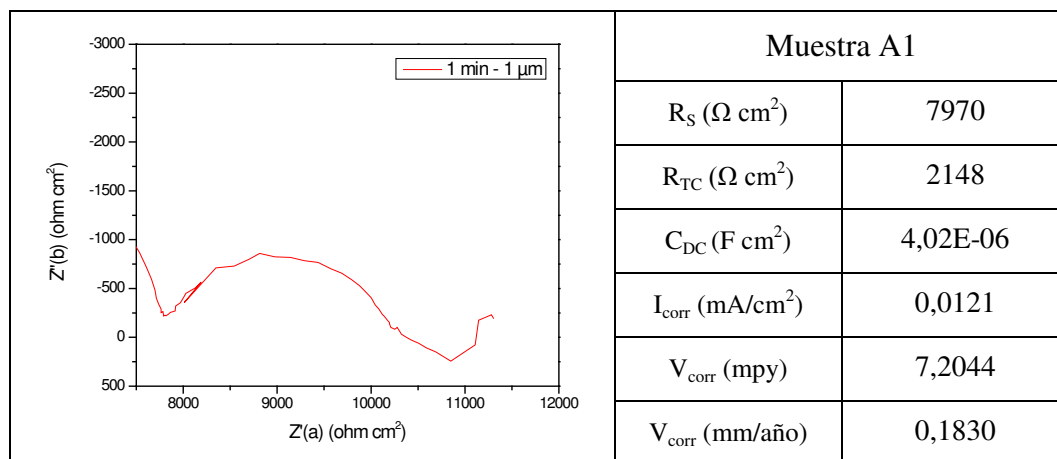


Figura 5.9. Resultados impedancia de muestra A1 en H_2O

Por otro lado en la muestra A1 (1 μm de recubrimiento de zinc) forma un semicírculo achatado y con menor velocidad de corrosión que la lámina desnuda debidos a la capa protectora del Zinc.

Solución de agua destilada y NaCl 5% (EIE)

En la prueba de agua destilada con cloruro de sodio NaCl al 5 % en peso se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodepósitos de la solución A según la Figura 5.10 y Figura 5.11.

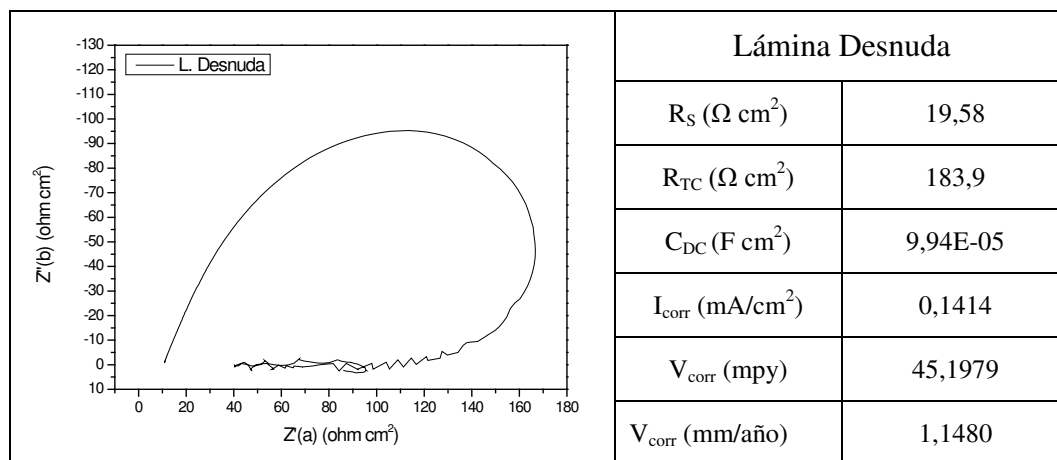


Figura 5.10. Resultados impedancia de lámina desnuda en NaCl 5%

En la prueba de la Figura 5.10 se obtuvo un contorno continuo semicircular y suave propio de un sistema en activación, además de un notable incremento en la velocidad de corrosión debido al contenido de cloruro de sodio NaCl de la solución, este resultado se debe a la conductividad del electrolito a transportar corriente eléctrica, [16] donde la velocidad de corrosión es aún más alta que en las muestras evaluadas en agua destilada.

Para la muestra A1 evaluada en cloruro de sodio NaCl de la Figura 5.11 se observa la formación del semicírculo debido a la capa de zinc con una resistencia a la transferencia de carga mayor debido a la barrera protectora de zinc y posterior un proceso de corrosión propio del material base.

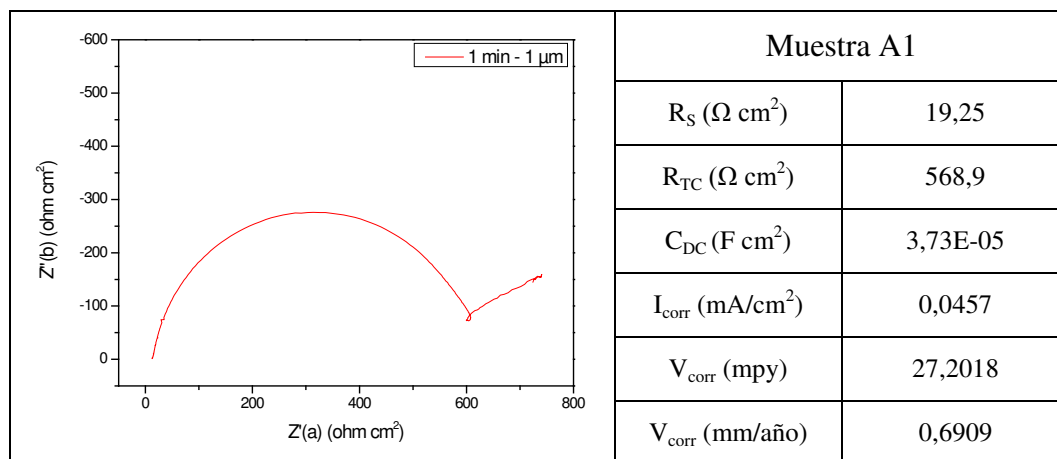


Figura 5.11. Resultados impedancia de muestra A1 en NaCl 5%

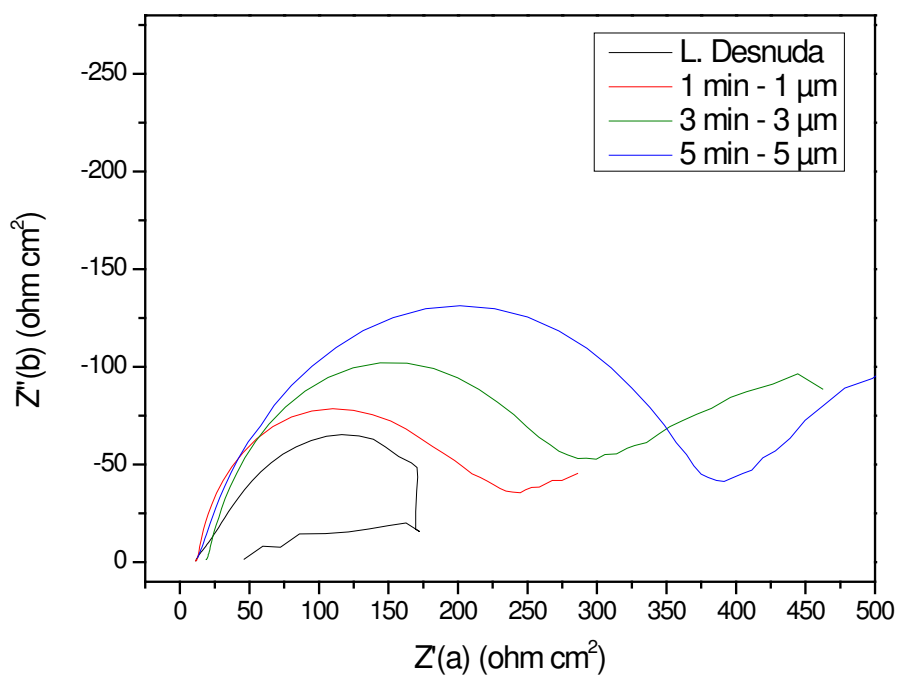


Figura 5.12. Comparación de impedancia en lámina desnuda, muestra A1, A3 y A5 en NaCl

Realizando una superposición de los resultados (Figura 5.12) obtenidos en las diferentes muestras de la solución A, se puede observar como la resistencia de transferencia de carga o resistencia a la polarización se incrementa con el espesor del recubrimiento, tanto en el eje de impedancia real como en el eje de impedancia imaginario.

5.1.7. Curvas de polarización potenciodinámicas CPP

Para las pruebas de curvas de polarización potenciodinámicas CPP se logró obtener la respuesta del potencial y la corriente.

Solución de agua destilada H_2O (CPP)

En la prueba de agua destilada se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodeposición de la solución A según la Figura 5.13 de lámina desnuda y Figura 5.14 de muestra A1, para ver las demás muestras por separado ver *el Apéndice F*.

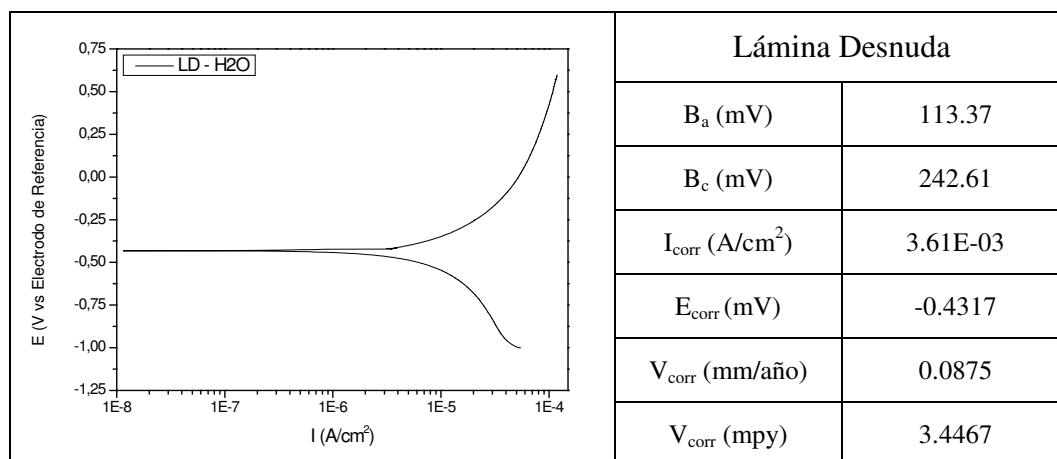


Figura 5.13. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en H_2O

En la prueba de curva de polarización potenciodinámica de la Figura 5.13 se observa un $E_{corr} = 431$ mV propio de un acero al carbono en agua y un comportamiento anódico exponencial debido a la continua degradación de del Hierro en medios acuosos, además de una alta intensidad de corriente debida a la activación del sistema.

En las curvas potenciodinámicas se observa el comportamiento de la muestra A1 en presencia del agua donde la rama catódica tiene un efecto de concentración y la rama anódica presenta solamente activación y comparando el resultado de la Figura 5.13 de la lámina desnuda y la Figura 5.14 la muestra A1 de una micra de recubrimiento de zinc se reduce la velocidad de corrosión.

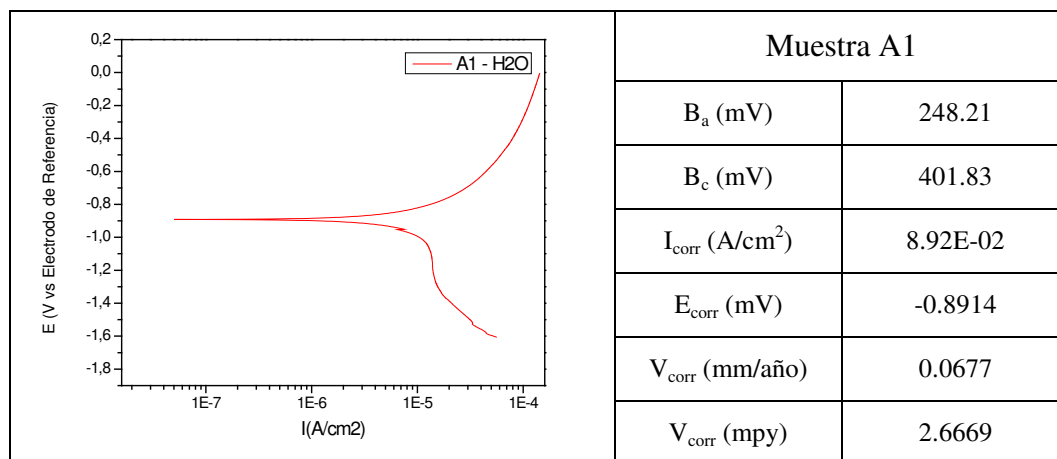


Figura 5.14. Resultados curvas de polarización de muestra A1 en H₂O

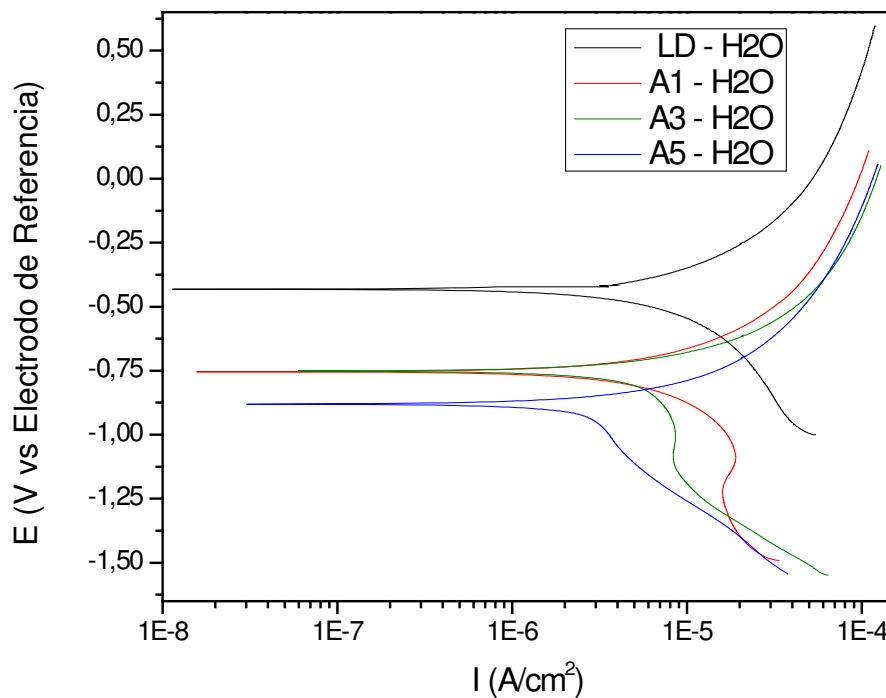


Figura 5.15. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra A1, A3 y A5 en H₂O

En la Figura 5.15 se muestra el comportamiento de las diferentes muestras donde la cinética de corrosión es mayor para la muestra de lámina desnuda que para las muestras con recubrimiento, además todas presentan activación en la rama anódica y en la rama catódica un efecto de concentración, por otro lado comparando la lámina desnuda que está en un potencial mayor (más pasivo) con las muestras con recubrimiento en

potenciales menores (más activo), esto debido a la serie de fuerza electromotriz donde el zinc es más activo y se comporta como ánodo de sacrificio.

Solución de agua destilada y NaCl 5% (CPP)

En la prueba de agua destilada con cloruro de sodio NaCl al 5 % en peso se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodeposición de la solución A según la Figura 5.16 y Figura 5.17.

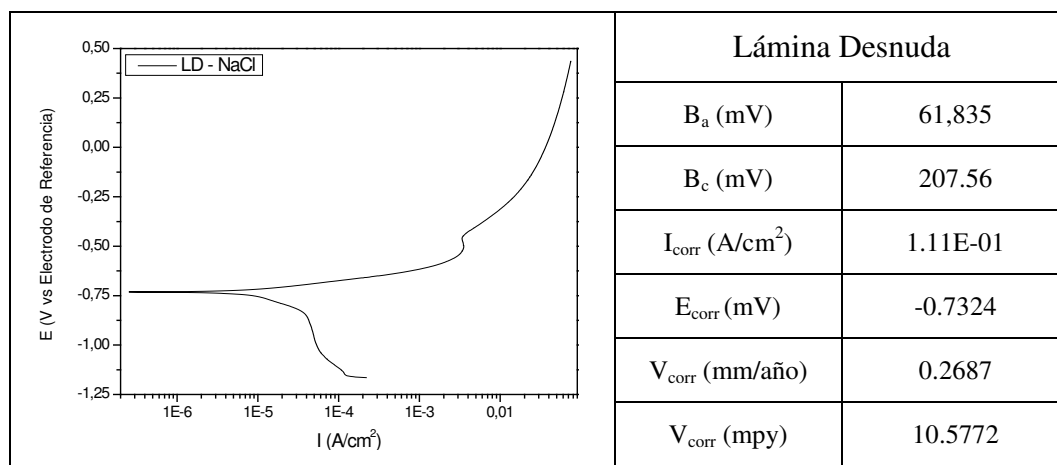


Figura 5.16. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en NaCl

En la prueba de curva de polarización potenciodinámica de la Figura 5.16 se obtiene un $i_{corr} = 0.111 \text{ mA/cm}^2$, valor característico de un acero al carbono en medios ácidos, además de una zona de pasivación en la rama anódica, debida a la capa de óxido de hierro.

En la Figura 5.17 se observa en la rama anódica una zona de pasivación debida a la resistencia del recubrimiento a dejarse deteriorar y en la rama catódica un efecto de concentración, además de una considerable reducción en la velocidad de corrosión con relación a la muestra de lámina desnuda de la Figura 5.16

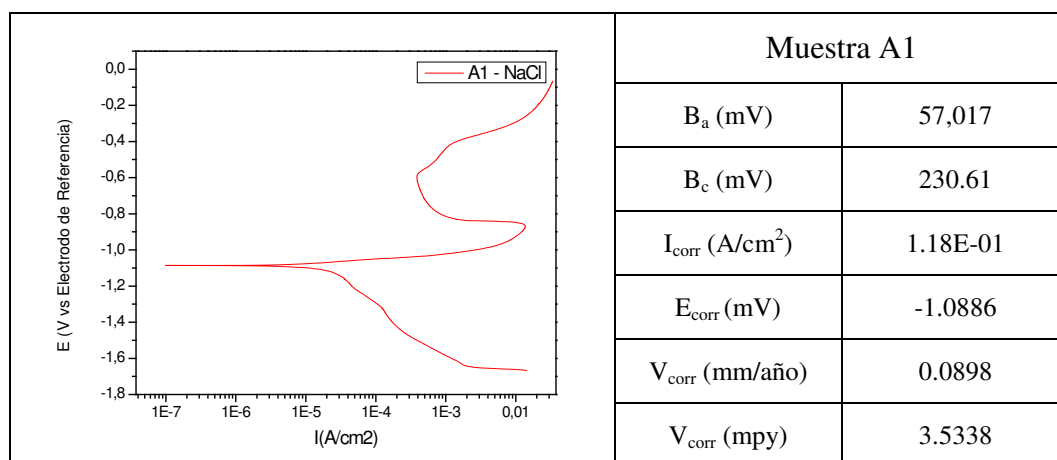


Figura 5.17. Resultados curvas de polarización de muestra A1 en NaCl

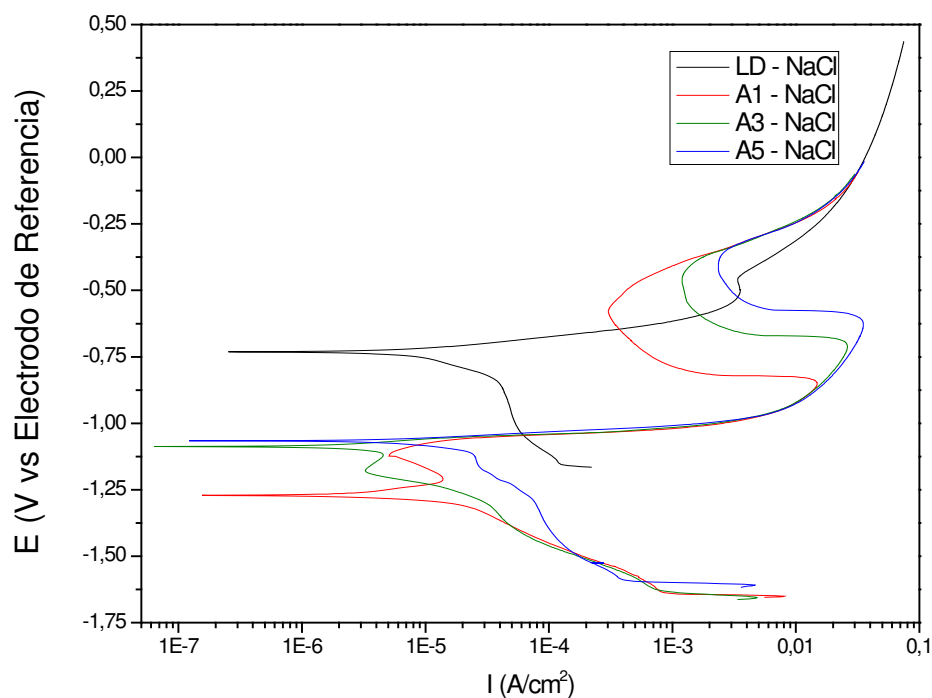


Figura 5.18. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra A1, A3 y A5 en NaCl

Comparando las gráficas de las muestras en la Figura 5.18, todas muestras en la rama catódica un efecto de concentración y tienen el mismo comportamiento en cuanto al potencial de corrosión de la solución en H₂O, sin embargo todas las muestras con recubrimiento muestras pasivación en comparación con la muestra de lámina desnuda.

5.2. Solución Electrolítica – Solución B (Cloruros)

La solución electrolítica B (Cloruros) permitió obtener resultados aceptables en cuanto a espesores. Sin embargo, su aspecto visual del recubrimiento es heterogéneo.

5.2.1. Espesores (Ultrasonido)

En la Tabla 5.7, se presentan los resultados de los espesores obtenidos en la solución B con las diferentes matrices planteadas. Puede verse en la tabla ya mencionada que la matriz 8-12 y 14 tienen espesores gruesos. En las matrices 16, 18, 19, 20 y 21 los espesores obtenidos son más bajos entre 3 y 5 μm . [38]

Tabla 5.7. Matriz de espesores solución B

<i>Nº</i>	<i>Nº de</i>	<i>Espesor</i>	<i>Nº</i>	<i>Nº de</i>	<i>Espesor</i>
<i>Matriz</i>	<i>Muestra</i>	<i>(μm)</i>	<i>Matriz</i>	<i>Muestra</i>	<i>(μm)</i>
8	B5.3	10,4	16	B14.7	1,1
	B6.3	23		B1.7	1
	B7.3	11,7		B15.7	2,4
	B8.3	23,9		B16.7	1,2
	B9.3	52,7		B2.7	2
9	B5.4	11,2	18	B17.7	6,9
	B6.4	22,2		B12.7	2,9
	B7.4	10,7		B3.7	5,9
	B8.4	27,6		B13.7	11,1
	B9.4	42,5		B3.9	8,5
10	B7.5	11,2	19	B13.9	14,1
	B8.5	25		B6.9	22,2
	B9.5	58,3		B9.9	40,7
11	B7.6	13,2	20	B12.9	7,6
	B8.6	22,2		B18.9	8,1
	B9.6	47,9		B19.9	12,9
12	B10	22,3	21	B20.9	1

14	B5.3	3,06		B21,9	2
	B5.4	8,24		B22,9	1,4
	B5.7	10,82		B23,9	2,2
	B5.8	11,81			
			20	C1	0,8
				C2	1,3
			21	B3.9	7,2
				B12.9	4,5

Los espesores óptimos se obtuvieron con distancia ánodo-cátodo de 8 cm, un pH de 4, agitación por burbujeo con aire y una densidad de corriente de 5 y 9 A/dm² con tiempo de electrozincado de 1 y 3 min. Figura 5.19 y Figura 5.20.

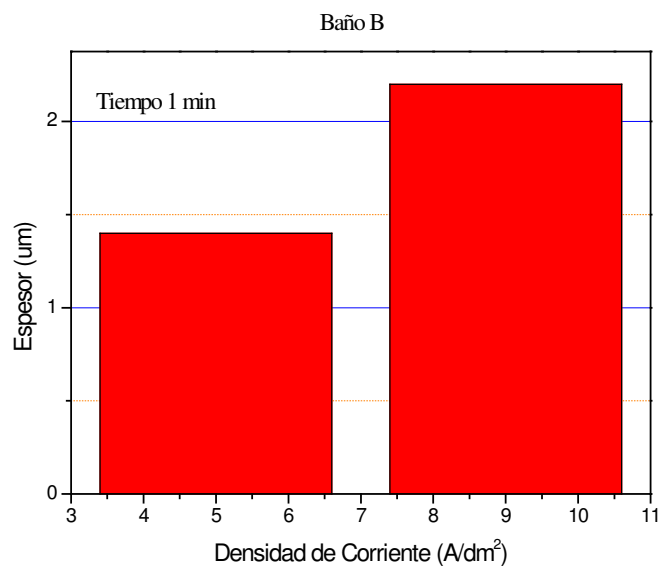


Figura 5.19. Grafica de densidad de corriente contra espesor solución B

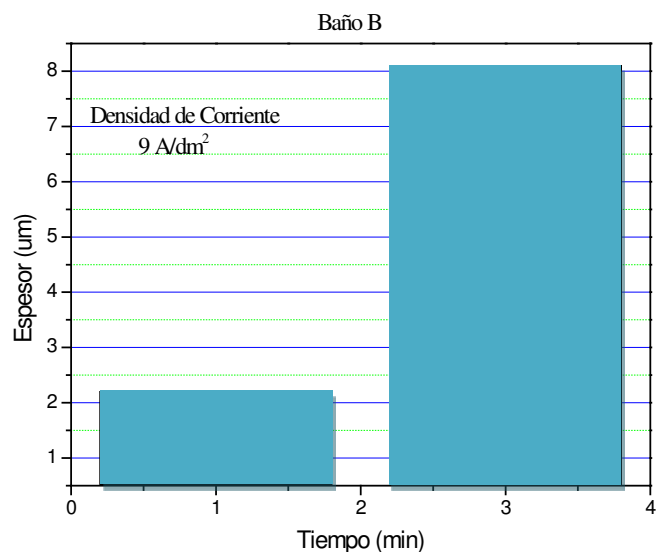


Figura 5.20. Grafica de tiempo contra espesor solución B

5.2.2. Morfología Superficial (MEB)

Por la técnica de microscopia electrónica de barrido se obtuvo la morfología superficial de las piezas electrozincadas en la solución B con las diferentes condiciones de tiempo y densidad de corriente utilizadas. [39]

Matriz N° 19

De la misma forma que en la solución A en la B se requieren espesares bajos (Matriz 19) menores a $3 \mu\text{m}$ de 1, 3 y 5 min, 5 y 9 A/dm^2 .

La Figura 5.21, presenta las morfologías superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm^2 en la solución B. El tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa el tiempo de deposición, los cristales son homogéneos en los tres tiempos utilizados, para los tiempos de 3 y 5 min se observaron cristales hexagonales de tamaños diversos y se presentó crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En los tres tiempos de

depósito se observan zonas sin recubrimiento. Los análisis EDS de la superficie presentaron Zn y Fe para los tiempos de depósito de 1, 3 y 5 min.

En la Figura 5.22, se presentan las imágenes superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm^2 en la solución B. Se puede ver que el tamaño de cristal de zinc, aumenta conforme se incrementa el tiempo de deposición, los cristales son homogéneos en los tres tiempos y presentaron crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En el depósito realizado a 3 min se observan dos tipos de morfologías. Sin embargo, esta segunda morfología presenta una mayor cantidad de poros. Los EDS analizados en la superficie presentaron zinc en toda la superficie de la muestra, no se observaron zonas sin recubrimiento con la densidad de corriente de 9 A/dm^2 .

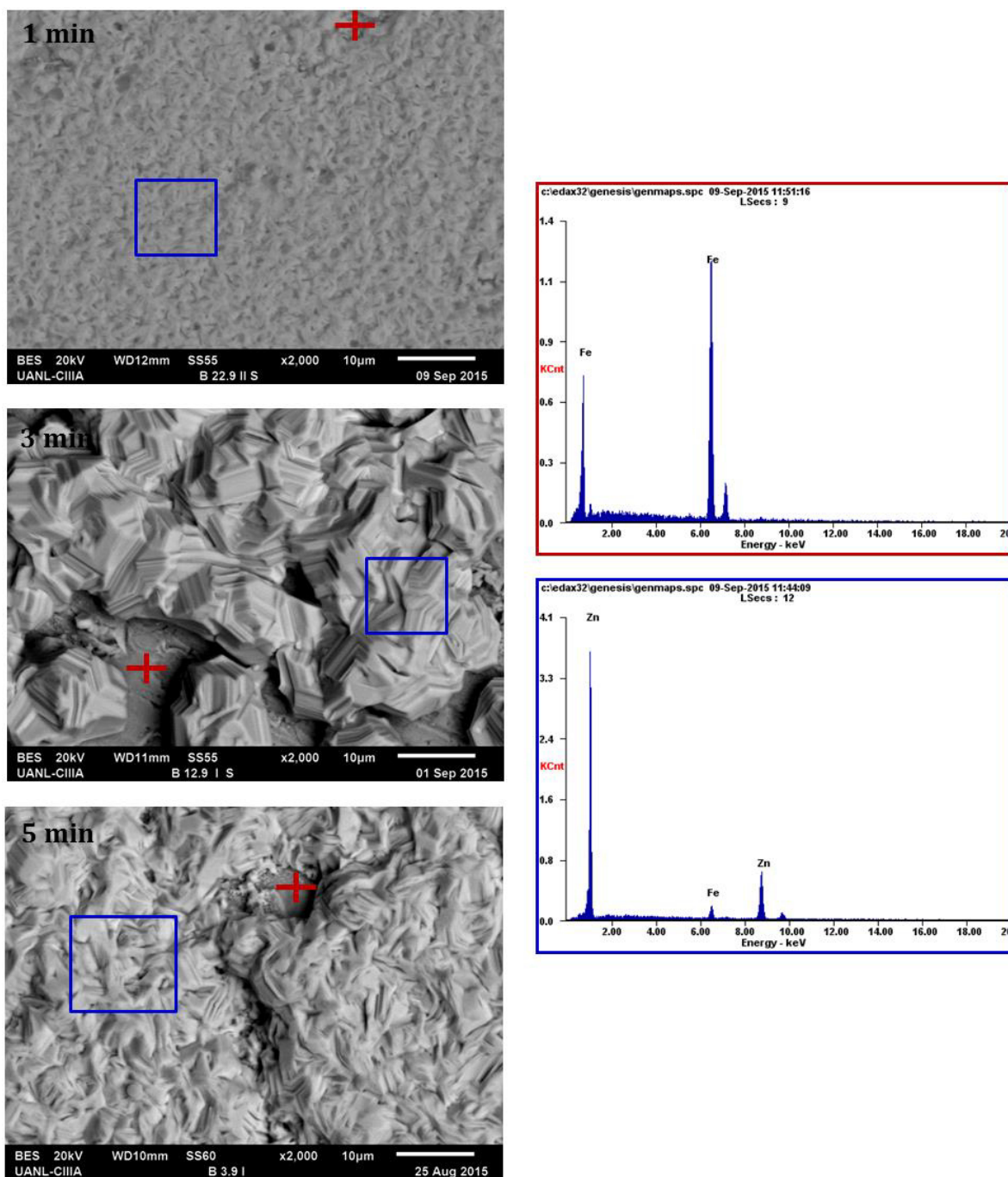


Figura 5.21. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.

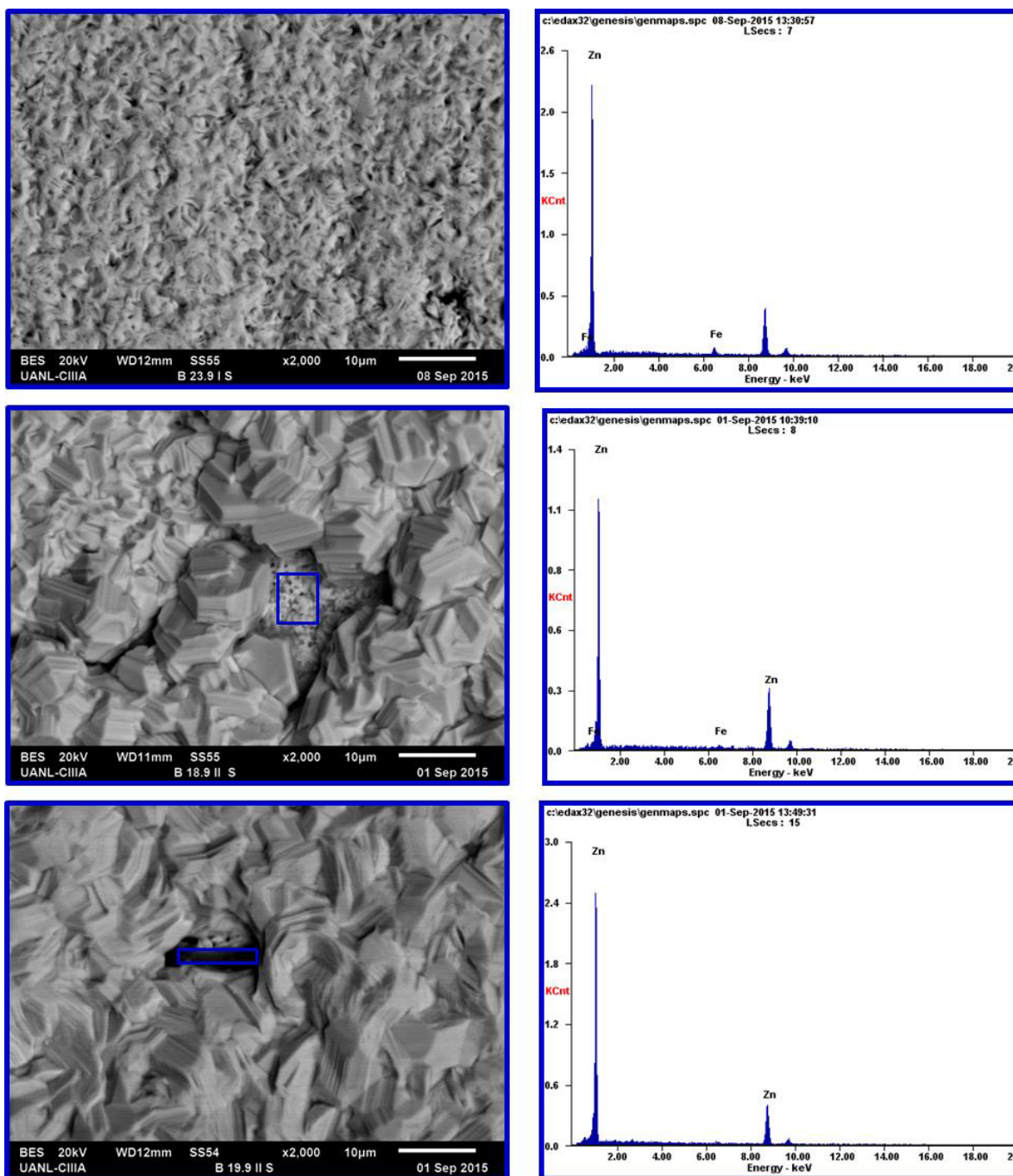


Figura 5.22. Morfología superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.

5.2.3. Microscopia Transversal (MEB)

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía, para poder analizar el espesor y la morfología transversal presentada por los recubrimientos electrozincados mediante la observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en la solución B. La preparación metalográfica consistió en desbastar con los diferentes abrasivos de carburo de silicio, para después pulir las muestras con pasta de diamante, y así, poder revelar la microestructura y observar el material en sección transversal. [39]

Matriz N° 19

En la Figura 5.23, se presentan las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm^2 en la solución B. Los recubrimientos depositados a 1 y 5 min presentan una morfología compacta sin la presencia de poros y grietas y con buena adherencia al sustrato. Mientras que en la muestra depositada durante 3 min se observan poros, agrietamiento y falta de recubrimiento. Hay que recordar que en estas muestras se observaban zonas sin recubrimiento de manera superficial y esto se comprueba en la sección transversal. El análisis EDS presento Zn, Cl, S y O en la zona del recubrimiento.

La Figura 5.24, presenta las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm^2 . Los recubrimientos depositados a 3 y 5 min presentaron agrietamientos los cuales llegan hasta el sustrato, se aprecia también desprendimiento del recubrimiento. En el depósito realizado a 1 min se observa que es compacto y sin la presencia de grietas. Se evidencia el incremento del espesor en función del tiempo de depósito. Los análisis EDS de la sección transversal de los recubrimientos depositados en estas condiciones presenta Zn, Cl, S y O.

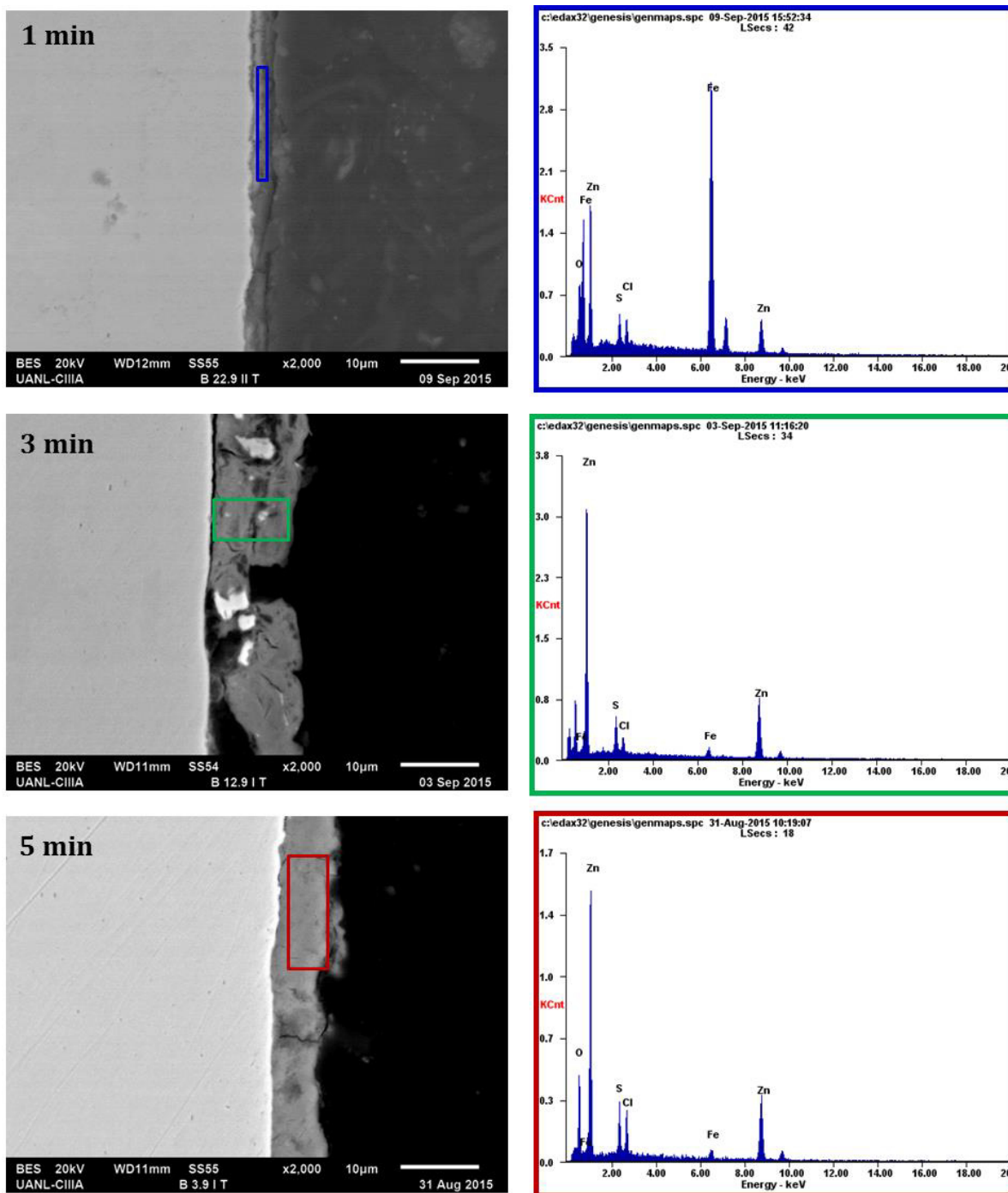


Figura 5.23. Morfología transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min.

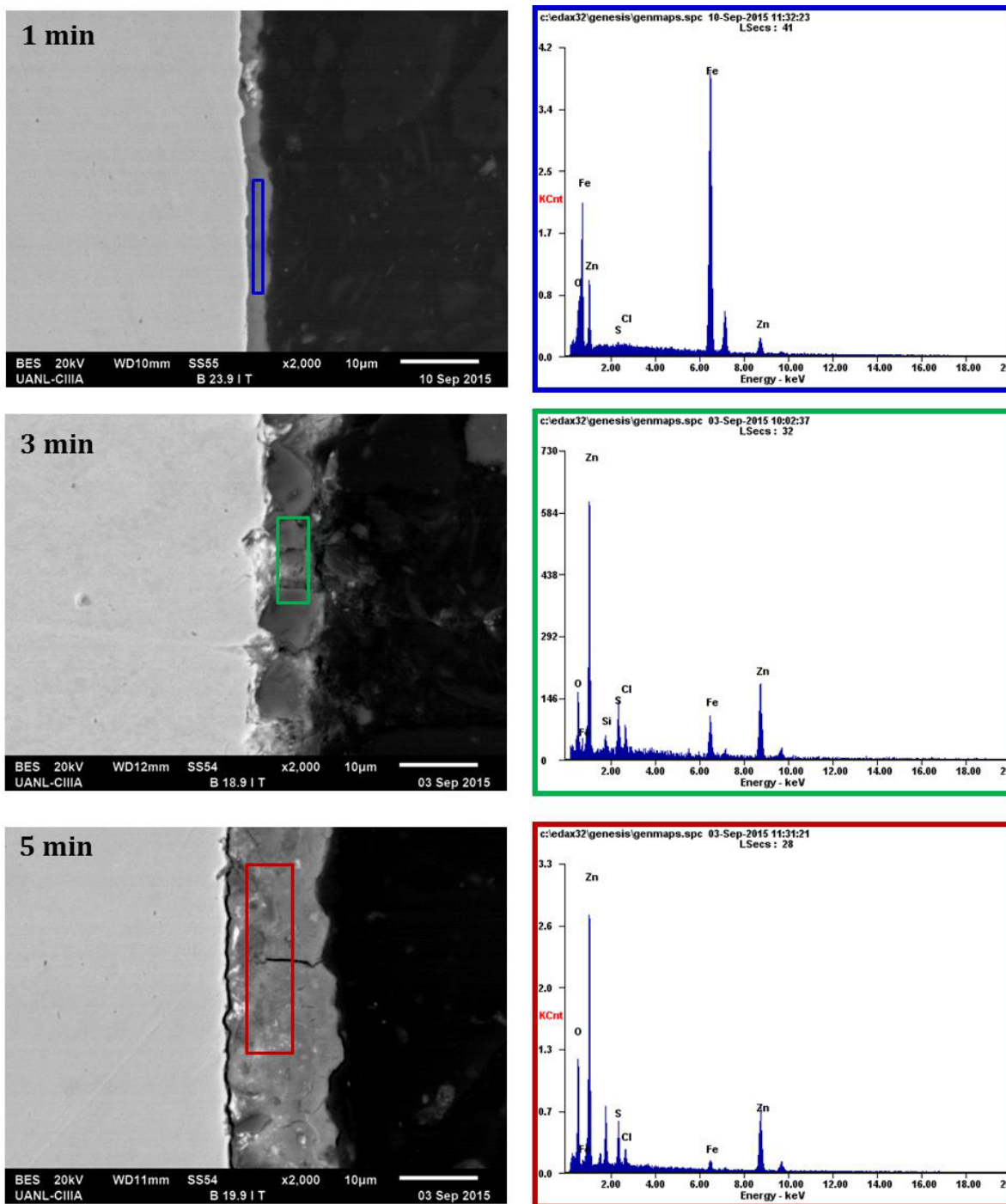


Figura 5.24. Morfología transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm² y tiempo de solución de 1, 3 y 5 min


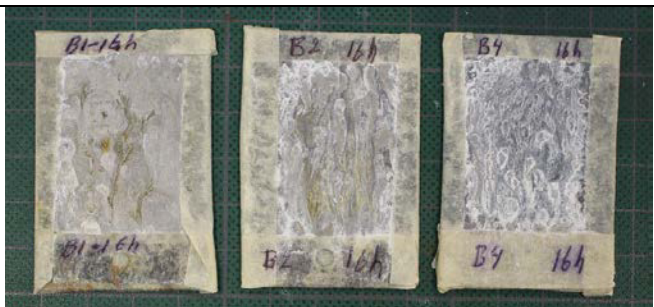
5.2.4. Prueba acelerada de corrosión

Con el objeto de obtener el comportamiento de la oxidación blanca debida al Zinc y la oxidación roja debida al contenido de hierro del sustrato; se realizó la prueba de cámara salina bajo la norma ASTM B117 [40], en la solución B. Con base a los resultados obtenidos de espesores, morfología superficial y transversal se seleccionaron los mejores resultados, Figura 5.25 y Tabla 5.8, para la solución B de 1 min a una densidad de corriente de 5 y 9 A/dm², 3 min a una densidad de corriente de 9 A/dm², agitación por burbujeo y un pH de 4 .



Figura 5.25. Matriz de exposición a cámara de niebla salina solución B

Tabla 5.8. Resultados cámara de niebla salina solución B

Nº de Muestra / tiempo	B1 / 1 min	B2 / 1 min	B5 / 5 min
14 horas			
Observación:	Para una exposición de 14 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de óxido rojo, en la muestra de B1 y B2.		
16 horas			
Observación:	Para una exposición de 16 horas se puede ver el óxido rojo formado en las muestras de 1 min y óxido blanco en la muestra B4.		

5.2.5. Adherencia

Con base a la cantidad de muestras de la matriz realizada en la prueba de cámara de niebla salina se seleccionaron solo las primeras 16 horas, con intervalos de 4 horas para realizar la prueba de adherencia ASTM D3359 [41], Tabla 5.9, Figura 5.26 y Figura 5.27.

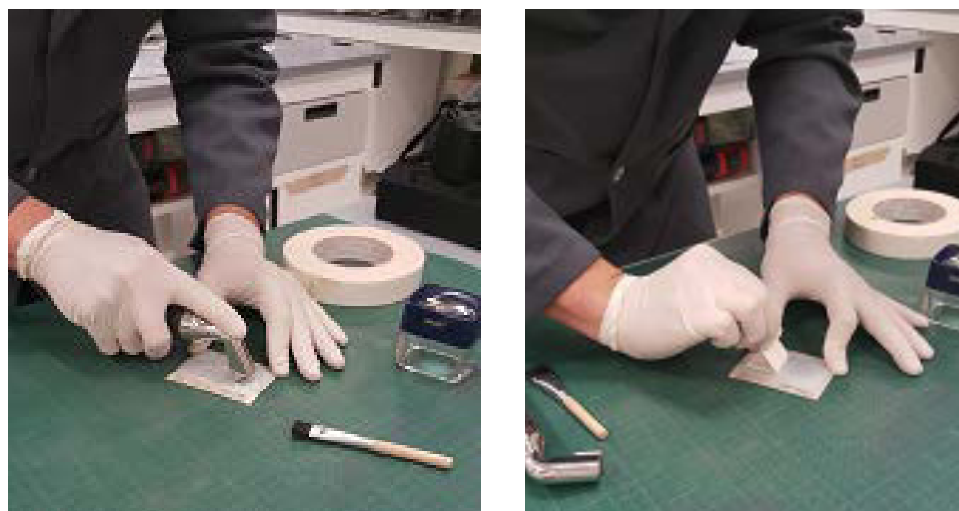


Figura 5.26. Pasos prueba de Adherencia solución B

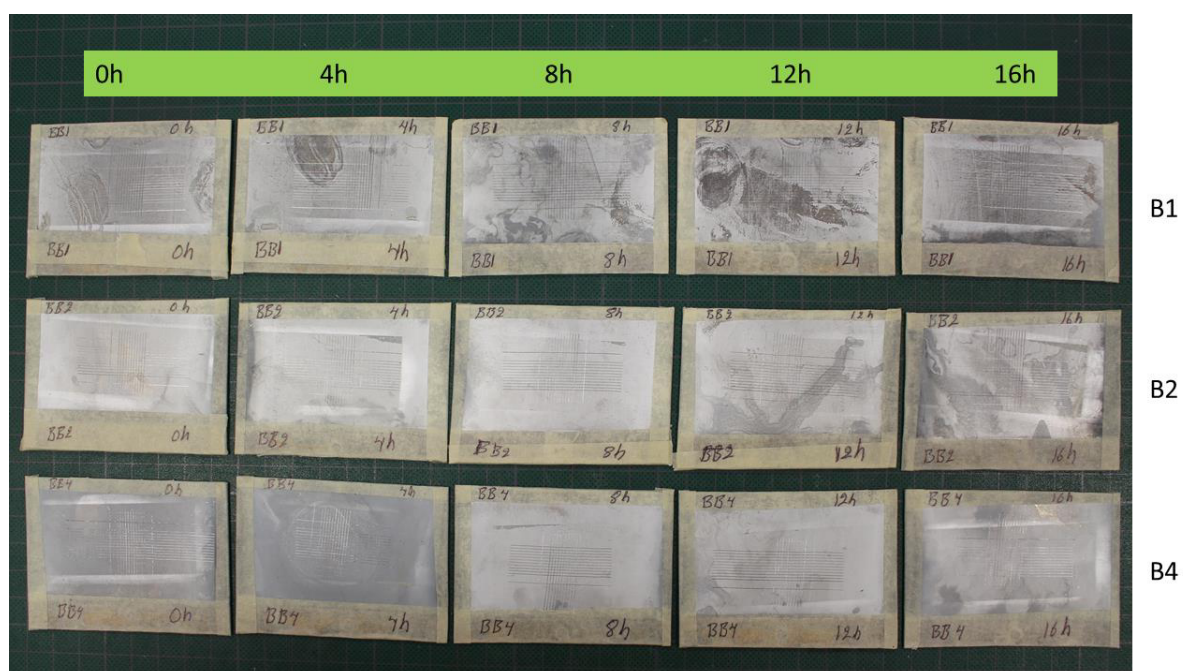







Figura 5.27. Matriz para prueba de Adherencia solución B

Tabla 5.9. Resultados prueba de adherencia solución B

N° de Muestra / tiempo	B1 / 1 min	B2 / 3 min	B4 / 5 min
0 horas			
Observación:	En la exposición de 0 horas no hay desprendimiento del recubrimiento		
4 horas			
Observación:	En la exposición de 4 horas no hay desprendimiento del recubrimiento, pero, se observa el óxido blanco y óxido rojo del borde		
8 horas			
Observación:	En la exposición de 8 se ve óxido blanco en la muestra BB2 y BB4, además de óxido rojo en la muestra BB1		
12 horas			
Observación:	En la exposición de 12, y la muestra BB2 muestra óxido rojo.		
16 horas			
Observación:	Para una exposición de 16 horas se puede ver el deterioro de la muestra total de BB1 y para la muestra BB2 se ve el óxido rojo y en la muestra BB4 el recubrimiento presenta óxido blanco.		

Resumiendo la matriz de experimentación de la prueba de adherencia con cámara de niebla salina se muestra en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Resultados prueba de adherencia solución B

<i>Exposición (hrs)</i>	<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Clasificación Método (B)</i>	<i>Criterio de Aceptación</i>
Inicial (0)	1	5B	✓
	1	5B	✓
	3	5B	✓
4	1	5B	✓
	1	5B	✓
	3	5B	✓
8	1	2B	X
	1	4B	X
	3	5B	✓
12	1	0B	X
	1	2B	X
	3	4B	X
16	1	0B	X
	1	2B	X
	3	3B	X

Las muestras en cámara salina con solución B y los tiempos de 1 y 3 minutos con una densidad de corriente de 5 y 9 A/dm², solo soportan 4 y 8 horas de exposición, sin que aparezca óxido rojo.

5.2.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE

Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica EIE se obtuvo la respuesta en resistencia y frecuencia según cada solución evaluada.

Solución de agua destilada H_2O (EIE)

En la prueba de agua destilada se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodeposición de la solución B según la Figura 5.28 de lámina desnuda y Figura 5.29 de muestra B1, para ver las demás muestras por separado ver *el Apéndice F*.

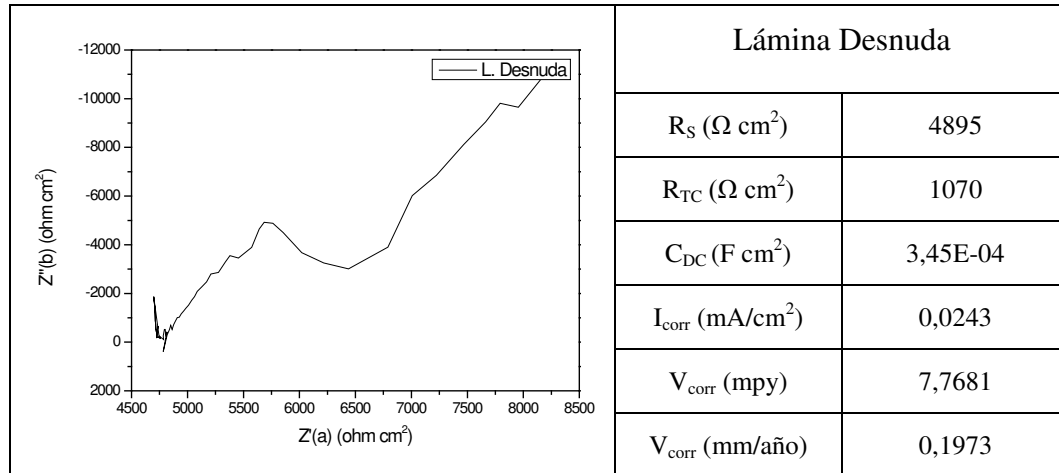


Figura 5.28. Resultados impedancia de lámina desnuda en H_2O

En la prueba de la Figura 5.28 se obtuvo una gráfica con variaciones, pero formando una tendencia semicircular propia de la técnica de EIE, este resultado se debe a la gran resistencia del electrolito a transportar corriente eléctrica, [16] donde la velocidad de corrosión es alta

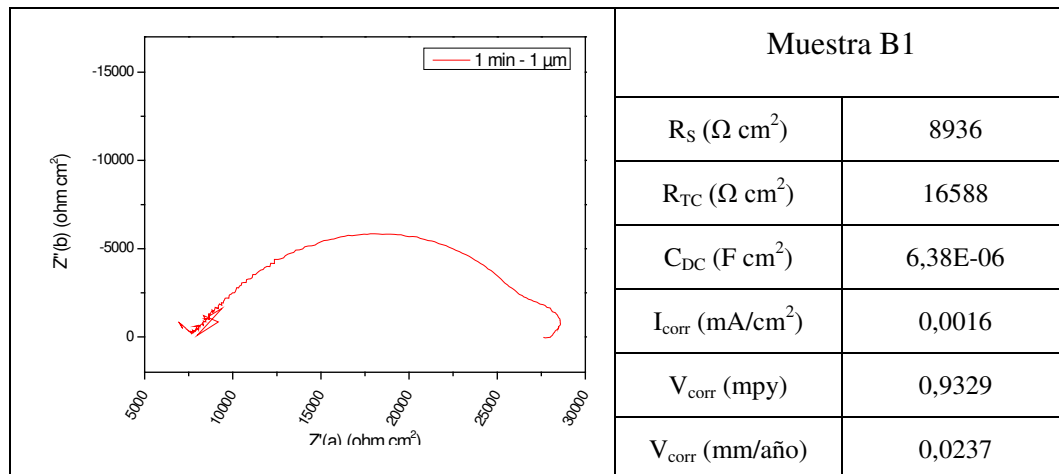


Figura 5.29. Resultados impedancia de muestra B1 en H_2O

Por otro lado en la muestra B1 (1 μ m de recubrimiento de zinc) forma un semicírculo achatado y con menor velocidad de corrosión que la lámina desnuda debidos a la capa protectora del Zinc.

Solución de agua destilada y NaCl 5% (EIE)

En la prueba de agua destilada con cloruro de sodio NaCl al 5 % en peso se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodepósitos de la solución B según la Figura 5.30 y Figura 5.31.

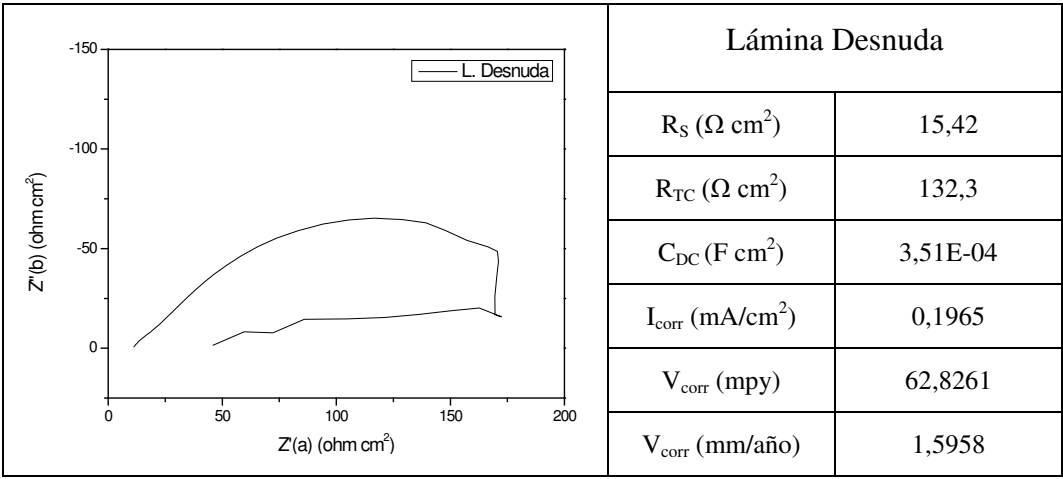


Figura 5.30. Resultados impedancia de lámina desnuda en NaCl 5%

En la prueba de la Figura 5.30 se obtuvo un contorno continuo semicircular y suave propio de un sistema en activación, además de un notable incremento en la velocidad de corrosión debido al contenido de cloruro de sodio NaCl en la solución, este resultado se debe a la conductividad del electrolito a transportar corriente eléctrica, [16] donde la velocidad de corrosión es aún más alta que en las muestras evaluadas en agua destilada.

Para la muestra B1 evaluada en cloruro de sodio NaCl de la Figura 5.31 se observa la formación del semicírculo debido a la capa de zinc con una resistencia a la transferencia de carga mayor debido a la barrera protectora de zinc y posterior un proceso de difusión propia de los procesos de corrosión del material base.

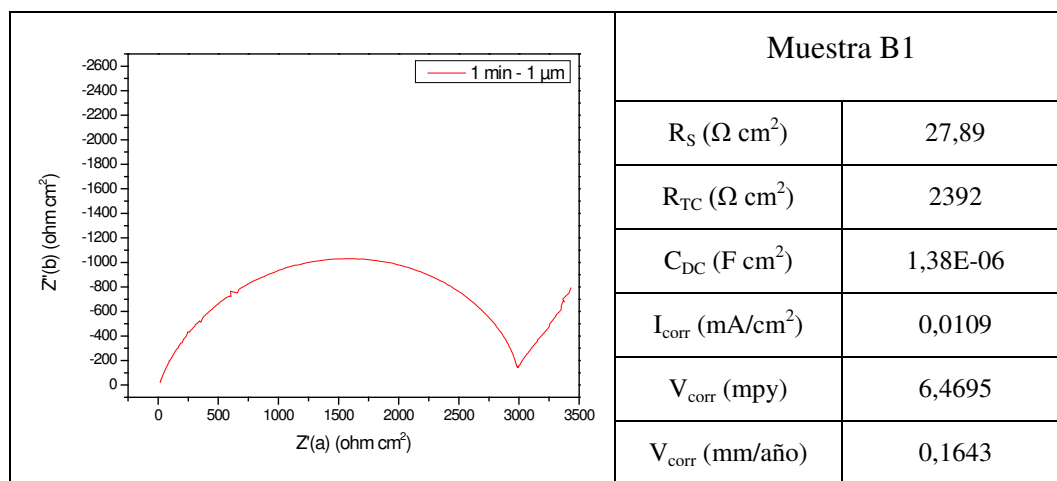


Figura 5.31. Resultados impedancia de muestra B1 en NaCl 5%

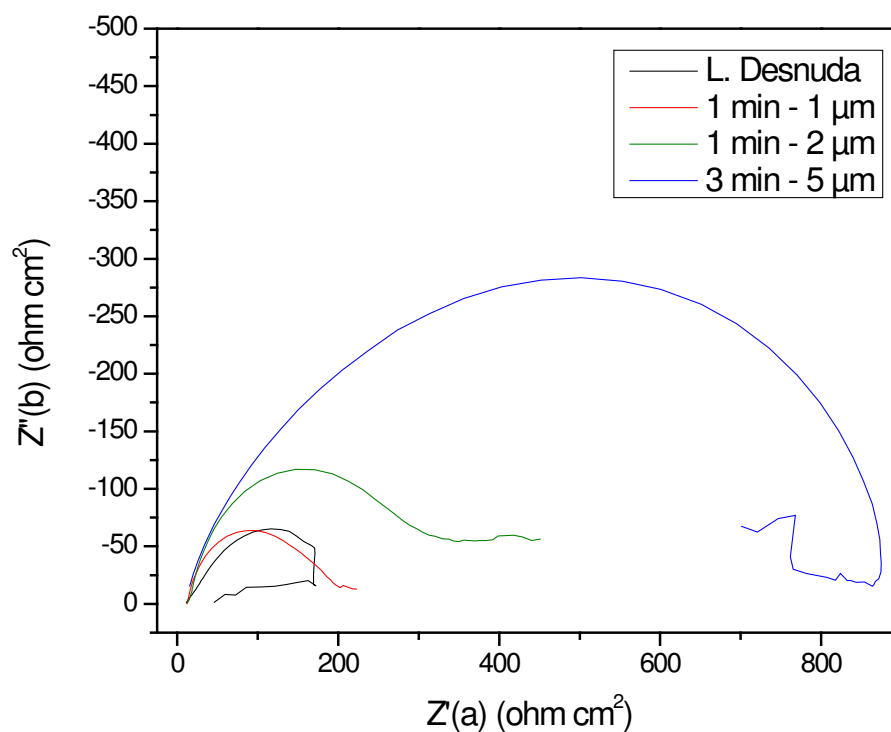


Figura 5.32. Comparación de impedancia en lámina desnuda, muestra B1, B2 y B4 en NaCl

Realizando una superposición de los resultados (Figura 5.32) obtenidos en las diferentes muestras de la solución B, se puede observar como la resistencia de

transferencia de carga o resistencia a la polarización se incrementa con el espesor del recubrimiento, tanto en el eje de impedancia real como en el eje de impedancia imaginario.

5.2.7. Curvas de polarización potenciodinámicas CPP

Para las pruebas de curvas de polarización potenciodinámicas CPP se logró obtener la respuesta del potencial y la corriente.

Solución de agua destilada H₂O (CPP)

En la prueba de agua destilada se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodepósitos de la solución B según la Figura 5.33 de lámina desnuda y Figura 5.34 de muestra B1, para ver las demás muestras por separado ver *el Apéndice F*.

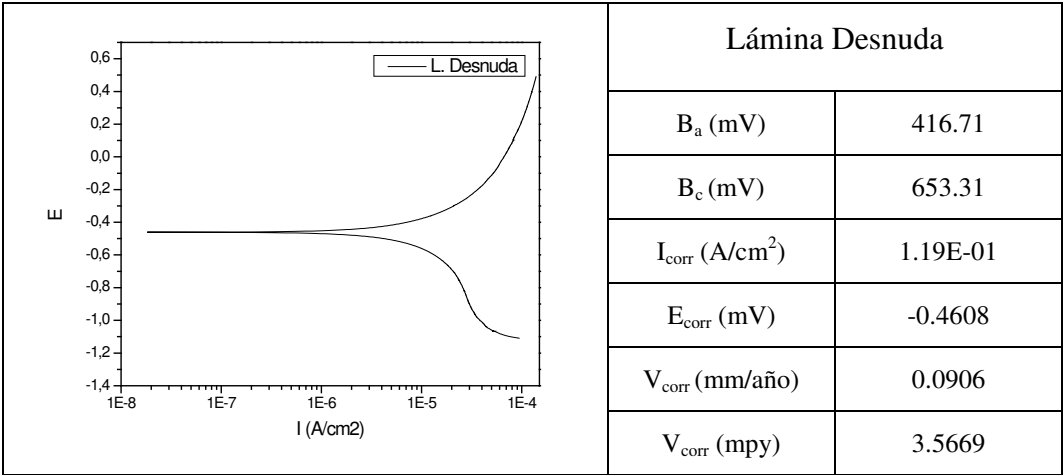


Figura 5.33. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en H₂O

En la prueba de curva de polarización potenciodinámica de la Figura 5.33 se observa un E_{corr} = 461 mV propio de un acero al carbono en agua y un comportamiento anódico exponencial debido a la continua degradación de del Hierro en medios acuosos, además de una alta intensidad de corriente debida a la activación del sistema.

En las curvas potenciodinámicas se observa el comportamiento de la muestra B1 en presencia del agua donde la rama catódica tiene un efecto de concentración y la rama anódica presenta solamente activación y comparando el resultado de la Figura 5.33 de la

lámina desnuda y la Figura 5.34 la muestra B1 de una micra de recubrimiento de zinc se reduce la velocidad de corrosión.

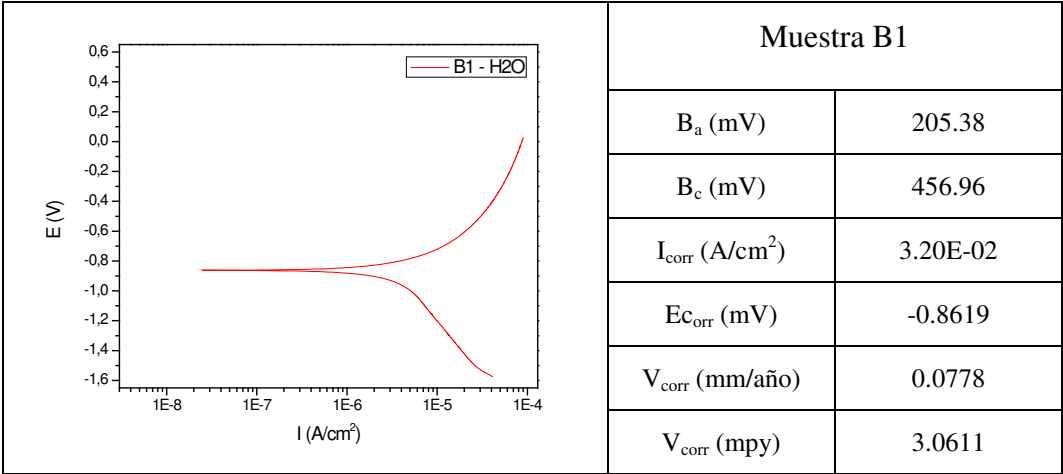


Figura 5.34. Resultados curvas de polarización de muestra B1 en H₂O

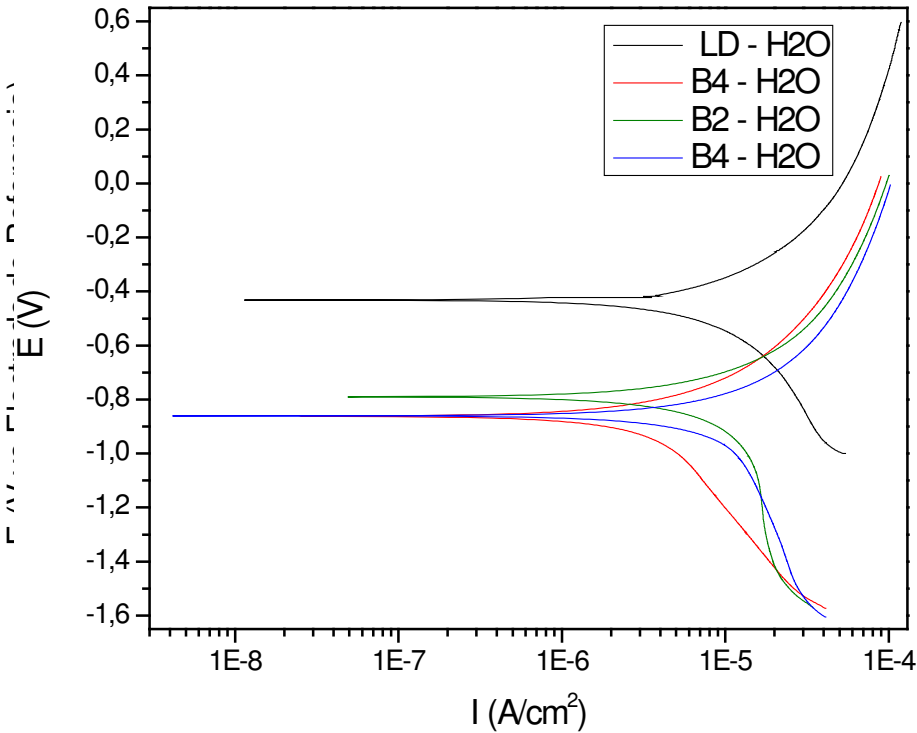


Figura 5.35. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra B1, B2 y B4 en H₂O

En la Figura 5.35 se muestra el comportamiento de las diferentes muestras donde la cinética de corrosión es mayor para la muestra de lámina desnuda que para las muestras con recubrimiento, además todas presentan activación en la rama anódica y en la rama catódica un efecto de concentración, por otro lado se muestra el comportamiento de las muestras con relación al potencial de corrosión, donde, entre mayor el espesor del recubrimiento más activa es la superficie debido a su contenido de zinc y a su posición en la serie de fuerza electromotriz.

Solución de agua destilada y NaCl 5% (CPP)

En la prueba de agua destilada con cloruro de sodio NaCl al 5 % en peso se realizó en muestras de lámina desnuda y muestras con el electrodeposición de la solución B según la Figura 5.36 y Figura 5.37.

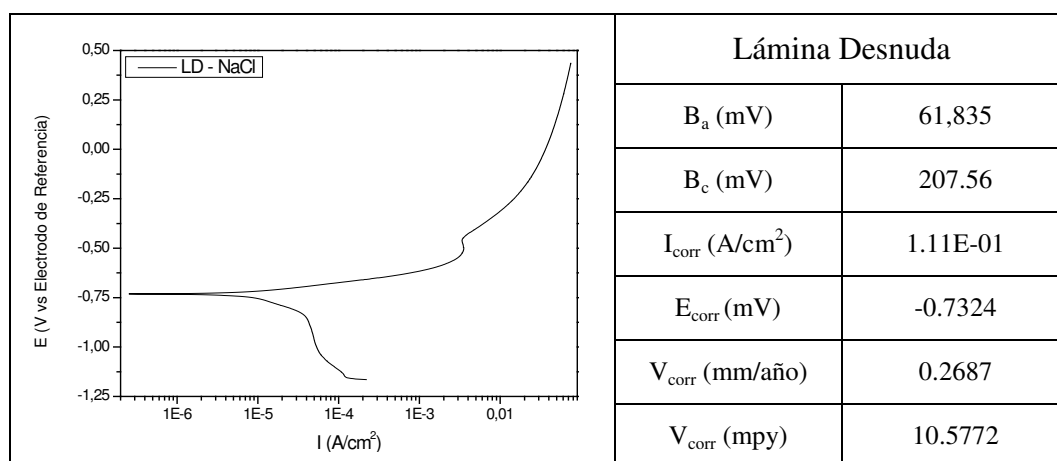


Figura 5.36. Resultados curvas de polarización de lámina desnuda en NaCl

En la prueba de curva de polarización potenciodinámica de la Figura 5.36 se obtiene un $i_{corr} = 0.111 \text{ mA/cm}^2$, valor característico de un acero al carbono en medios ácidos, además de una zona de pasivación en la rama anódica, debida a la capa de óxido de hierro.

En la Figura 5.37 se observa en la rama anódica una zona de pasivación debida a la resistencia del recubrimiento a dejarse deteriorar y en la rama catódica un efecto de

concentración, además de una considerable reducción en la velocidad de corrosión con relación a la muestra de lámina desnuda de la Figura 5.36

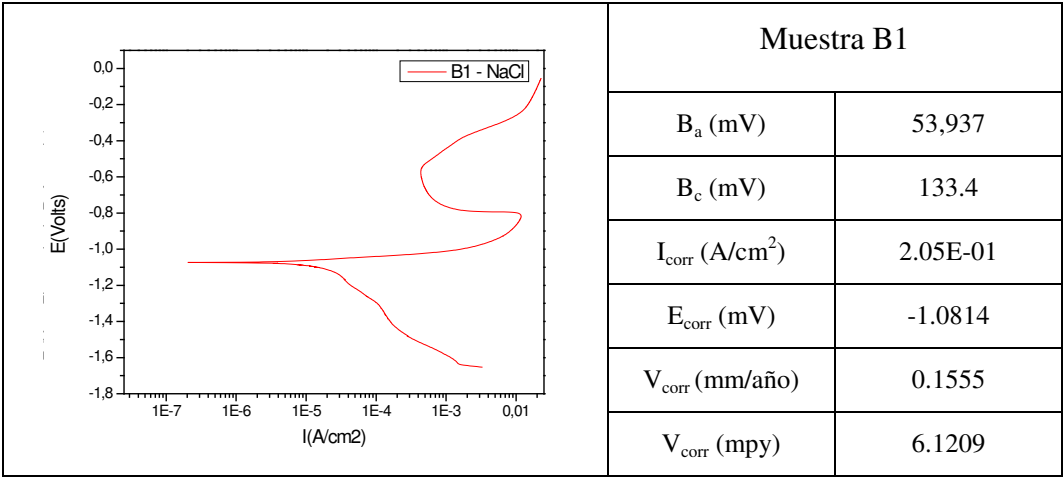


Figura 5.37. Resultados curvas de polarización de muestra B1 en NaCl

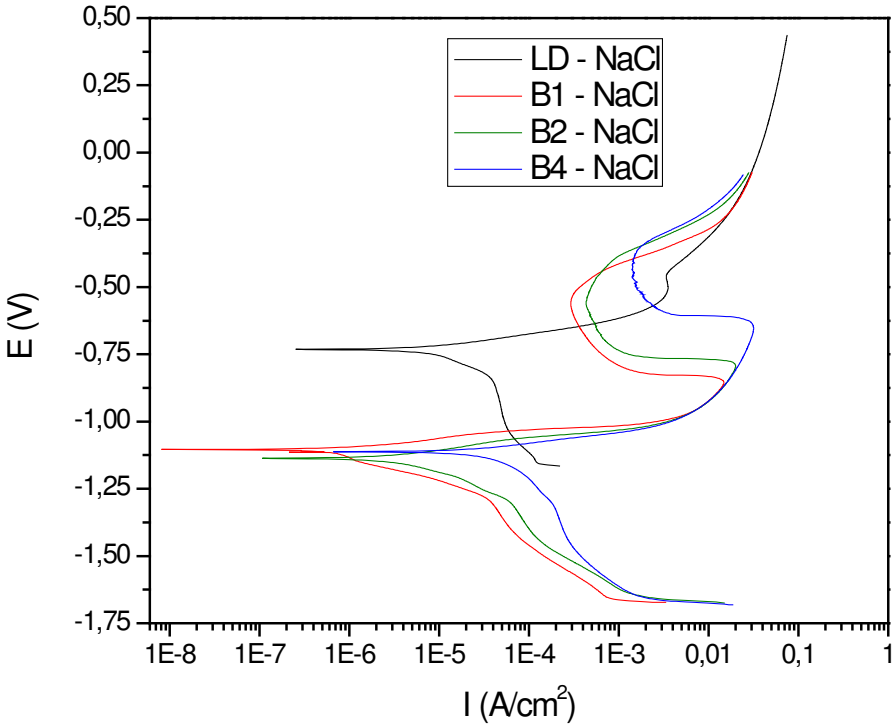


Figura 5.38. Comparación de curvas de polarización en lámina desnuda, muestra B1, B2 y B4 en NaCl

Debido a que la solución de NaCl es más agresiva en la rama anódica se forma una zona de pasivación en todas las muestras recubiertas y un efecto de concentración en la

rama catódica, donde a mayor espesor menor es la velocidad de corrosión Figura 5.38. Además, como el zinc es más activo muestra un potencial de corrosión menor de la del acero 1018.

Conclusiones

- Se diseñaron dos soluciones electrolíticas para realizar el electrozincado, uno a base de Sulfatos y otro de Cloruros, dando como mejor resultado la solución a base de sulfatos debido a que el recubrimiento no presenta micro fracturas o grietas, es decir, es continuo, adherente y compacto.
- Con la solución electrolítica – solución A: Los espesores óptimos se obtuvieron con una densidad de corriente de 5 A/dm^2 , distancia ánodo-cátodo de 8 cm, un pH de 4, agitación por burbujeo de aire y tiempos de electrozincado de 1 y 3 min.
- Por Microscopia electrónica de barrido:
 - La morfología superficial presentada por la solución A, es en su mayoría cristales hexagonales, empaquetados y cerrados dependiendo de las condiciones utilizadas para el electrozincado.
 - La morfología transversal de la solución A, presento agrietamientos que llegan hasta la superficie del sustrato cuando los tiempos de electrozincado son mayores a 5 min.
- Con la solución electrolítica - solución B: Los espesores óptimos se obtuvieron con distancia ánodo-cátodo de 8 cm, un pH de 4, agitación por burbujeo con aire y una densidad de corriente de 5 y 9 A/dm^2 con tiempo de electrozincado de 1 y 3 min.
- Por Microscopia electrónica de barrido:
 - La morfología superficial presentada por la solución B consiste en zonas sin recubrimiento, tamaño de cristal menor, homogéneo y crecimiento

aleatorio dependiendo de las condiciones utilizadas para el electrozincado.

- La morfología transversal de la solución B presento agrietamientos que llegan hasta la superficie del sustrato cuando los tiempos de electrozincado son mayores a 5 min.
- La morfología transversal de la solución B no presento agrietamientos cuando los tiempos de electrozincado son de 1 y 3 min.
- Se obtiene espesores mayores a 10 μm cuando el tiempo de electrozincado es mayor a 5 min para las soluciones A y B.
- Las muestras en cámara salina con solución A y los tiempos de 1, 3 y 5 minutos, solo soportan 8 horas de exposición, sin que aparezca óxido rojo.
- Las muestras en cámara salina con solución B y los tiempos de 1 y 3 minutos con una densidad de corriente de 5 y 9 A/dm^2 , solo soportan 4 horas de exposición, sin que aparezca óxido rojo.
- Los recubrimientos electrolíticos de zinc son una alternativa económica y eficiente para pre procesos de acabado en elementos de la industria aeronáutica.

Bibliografía

- [1] Kevin McDougald, «The View fromSeven,» 03 Noviembre 2013. [En línea]. Available: <https://theviewfromseven.wordpress.com/2013/11/03/airfare-logic/>. [Último acceso: 29 12 2015].
- [2] Adam Voiland, «A Clearer View of Hazy Skies Remote Sensing Provides a Global Perspective on Pollution in the Atmosphere,» Eart Observatory NASA, 01 06 2014. [En línea]. Available: <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/AirQuality/>. [Último acceso: 30 12 2015].
- [3] Adam Voiland, «New Map Offers a Global View of Health-Sapping Air Pollution,» NASA, 09 22 2010. [En línea]. Available: <http://www.nasa.gov/topics/earth/features/health-sapping.html>. [Último acceso: 30 12 2015].
- [4] Pere Molera Sola, «Recubrimiento de los Metales,» de *Recubrimiento de los Metales*, Barcelona, España, Productica, Marcopolo, 1990, pp. 11-24, p 117, ISBN 84-267-0762-9.
- [5] Narey C. L., Los acabados superficiales, 2008.
- [6] Mecanica de Presición, «MecAv,» 2015. [En línea]. Available: <http://mecavprecision.com/project/8>. [Último acceso: 04 01 2016].
- [7] Tornillos Orquidea, «Tornillos orquidea,» 2000. [En línea]. Available: <http://www.tornillosorquidea.com.ve/recubrimientos.html>. [Último acceso: 09 11 2015].
- [8] AirBUS, «A350-1000_First wing goes into production 2,» 18 08 2015. [En línea]. Available: <http://www.airbus.com/galleries/photo-gallery/?p=15#open=galleries/photo-gallery/dg/idp/88461-first-a350-1000-wing-goes-into-production-2/?backURL=galleries/photo-gallery/?p=15>. [Último acceso: 04 01 2016].
- [9] Jose A. Ortega M., «La deposición electrolítica,» de *Corrosion industrial*, Barcelona, España, Productica, Marcopolo, 1989, pp. 9 - 44, p 113, ISBN 84-267-0779-9.
- [10] J.G. Castaño y C. Arroyave, «La funcionalidad de los óxidos de hierro,» *Rev. Metal. Madrid*, vol. 34, nº 3, 1998.
- [11] Damage Mechanism, «Pitting,» Lambde Technologies Group., 2012. [En línea]. Available: <http://www.lambdatechs.com/pitting.html>. [Último acceso: 30 12 2015].
- [12] Federal Aviation Admistration (FAA), «Aircraft Cleaning & Corrosion Control,» 2008. [En línea]. Available: https://www.faa.gov/regulations_policies/handbooks_manuals/aircraft/amt_handbook/media/FAA-8083-30_Ch06.pdf. [Último acceso: 21 08 2015].
- [13] L. P. Williams, «Faraday and the Structure of Matter,» *Contemporary Physics*, vol. 2, 1960.

- [14] Vanysek Pet, In Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition: Electrochemical Series, Chemical Rubber Company, 2006.
- [15] Yunny Meas, «Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión,» de *Curso de técnicas electroquímicas*, Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico, Sanfandila, Pedro Escobedo, C.P. 76700, Estado de Querétaro, 2002.
- [16] J. Mendoza F., R. Durán R., J. Genescá L., «Espectroscopia de Impedancia Electroquímica,» de *Curso de técnicas electroquímicas*, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química, UNAM, Mexico, 2002.
- [17] J. Genescá L., «Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión, Técnica de Extrapolación de Tafel o de Intersección,» de *Curso de técnicas electroquímicas*, Dpto. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM. Ciudad Universitaria. 04510 México D.F., 2002.
- [18] Digby D. Macdonald, «Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 8-9, pp. 1376 - 1388, January 2006.
- [19] Digby D. Macdonald, «Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 10, pp. 1509 - 1525, October 1990.
- [20] W. Aperador C., E. Vera L., A. Vargas U, «Estudio de la resistencia a la corrosión electroquímica de electro-recubrimientos níquel/cobre obtenidos por corriente pulsante,» *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte*, vol. 27, pp. 48 - 61, Junio 2010.
- [21] Cottis R., Turgoose S., Electrochemical Impedance and Noise; serie Corrosion Testing Made Easy, S. B. editor, Ed., NACE International, 1999.
- [22] Princeton Applied Research, «Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,» [En línea]. Available: www.princetonappliedresearch.com.
- [23] F. E. Bedoya Lora, J. A. Calderón Gutiérrez, «Análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas,» *Revista Colombiana de Materiales*, n° 2, p. 16, 2012.
- [24] Gamry Instruments, February 2016. [En línea]. Available: <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- [25] M. Stern and A.L. Geary, «Electrochemical polarización. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, n° 1, pp. 56 - 63, January 1957.
- [26] F. Mansfeld, M. Kendig, «Concerning the choice of scan rate in polarization measurements,» *Corrosion Science*, vol. 37, n° 9, pp. 545 - 546, August 1981.
- [27] F. Mansfeld, «Don't be afraid to electrochemical techniques – but use them with care,» *Corrosion*

Science, vol. 44, n° 12, pp. 856 - 868, December 1988.

- [28] F. J. Rodriguez. G., «Técnica Electroquímicas de Corriente Directa para la Medición de la Velocidad de Corrosión,» de *Curso de Técnicas Electroquímicas*, Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM, Ciudad Universitaria. 04510 - Mexico D.F. MEXICO, 2002.
- [29] American Galvanizers Association, «American Galvanizers Association,» 2011. [En línea]. Available: <http://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-protection/zinc-coatings>. [Último acceso: 12 10 2015].
- [30] American Galvanizers Association, 2011. [En línea]. Available: <http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/why-specify-galvanizing/corrosion-protection>.
- [31] American Galvanizers Association, 2011. [En línea]. Available: <http://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-protection/zinc-coatings/electroplating>.
- [32] American Galvanizers Association, 2011. [En línea]. Available: <http://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-protection/zinc-coatings/continuous-sheet-galvanizing>.
- [33] Explainthatstuff, October 2015. [En línea]. Available: <http://www.explainthatstuff.com/electroplating.html>.
- [34] Sharretts Plating Company SPC, 2016. [En línea]. Available: <http://www.sharrettsplating.com/what-is-electroplating.html>.
- [35] A. Zapata Gordon, Cabral Miramontes, C. Jaramillo, P. Correa M., C. Gaona Tiburcio, F. Estupiñán López, P. Zambrano R., G. Pérez P., M. Amado., F. Almeraya Calderón,, «Electrozincado en medios ácidos de componentes aeronáuticos,» de *Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Tecnológico Nacional De México*, Saltillo, Coahuila, Noviembre, 2015.
- [36] H. B. Muralidhara, J. Balasubramanyam, Y. Arthoba Naik, K. Yogesh Kumar, H., Hanumanthappa, M.S. Veena, «Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc on Steel Substrate from Acid Sulphate Bath and its Corrosion Study,» *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 3, n° 6, pp. 433 - 449, 2011.
- [37] H. B. Muralidhara y Arthoba Naik, «Studies on nanocrystalline zinc coating,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, n° 4, pp. 585 - 591, August 2008.
- [38] ASTM E797 / E797M-15, 2015, «Standard Practice for Measuring Thickness by Manual Ultrasonic Pulse-Echo Contact Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015».
- [39] ASTM F1375-92, 2012, «Método de prueba estándar para la dispersión de energía de rayos X Espectrómetro (EDX) Análisis de la Situación de la superficie metálica para la Distribución de Gas componentes del sistema, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012».
- [40] ASTM B117-11, 2011, «Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM

- International, West Conshohocken, PA, 2011».
- [41] ASTM D3359-09e2, 2009, «Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009».
- [42] ASTM G5-94, 2011, «Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011».
- [43] ASTM G59 - 97, 2014, «Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 2014».
- [44] ASTM G102 - 89, 2015, «Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 2015».
- [45] ASTM G1 - 03, 2011, «Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011».
- [46] F. Almeraya C., C. Gaona Tiburcio, J. Chacon Nava, González Rodríguez, A. Martínez Villafañe, «Corrosión por deposito salinos en aleaciones ingenieriles empleando técnicas electroquímicas,» de *Trends in electrochemistry and corrosión at the beginning of the 21st century*, D. .. E. B. y. D. P. Cabor, Ed., Barcelona, Publicacions i edicions de la Universitat de Barcelona, 2004, p. 751.
- [47] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, «Texture and morphology of pulse plated zinc electrodeposits,» *Journal Mater SCI*, vol. 41, nº 10, pp. 2869 - 2875, March 2006.
- [48] C. Wagner and W. Traud, «Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden,» *Z. Elektrochem*, vol. 44, nº 7, pp. 391 - 454, Juli 1938.
- [49] B.M. Praveen and T.V. Venkatesha, «Generation and Corrosion Behavior of Zn-Nano Sized Carbon Black Composite Coating,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 4, pp. 258 - 266, February 2009.
- [50] W.H. Leng, Q.Y. Cai , F.H. Cao , J.Q. Zhang, Z. Zhang, «Study of the zinc electroplating process using electrochemical noise technique,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 578, nº 2, pp. 357 - 367, May 2005.
- [51] ASTM B374-06, 2011, «Standard Terminology Relating to Electroplating, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011».
- [52] ASTM G106-89, 2015, «Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015».
- [53] ASTM STP727-EB, 1981, «Electrochemical Corrosion Testing, Mansfeld F, Bertocci U, USA, 1981».

- [54] ASTM G3 - 89, 1999, «Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 1999».
- [55] K. R. Trethewey and J. Chamberland, Corrosion for Science and Engineering, England: British Library, 1995.
- [56] Robert G. Kelly, John R. Scully, David W. Shoesmith, Rudolph G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science nad Engineering, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [57] N. Perez, Electrochemistry nad Corrosion Scicnce, New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [58] V. S. Vagotsky, Fundamentals of Electrochemistry, Russia: A John Wiley and Sons, Inc, 2005.

Apéndices

9.1. Apéndice A, Pág. 129

Matrices experimentales

9.2. Apéndice B Pág. 134

Morfología Superficial y Transversal Solución A

9.3. Apéndice C Pág. 155

Cámara de Niebla Salina Solución A

9.4. Apéndice D Pág. 158

Morfología Superficial y Transversal Solución B

9.5. Apéndice E Pág. 170

Cámara de Niebla Salina Solución B

9.6. Apéndice F Pág. 173

Pruebas Electroquímicas

Vita

Adonái Zapata Gordon nació el 22 de septiembre de 1981. Hijo de William Zapata Gutiérrez reconocido pesista nacional de Colombia y Carmen Luisa Gordon Agudelo contadora pública. Hijo único vivió en la ciudad de Pereira en el estado de Risaralda, realizó sus estudios secundarios en formación Técnica en Mecánica Industrial en 1998 premiado como mejor Bachiller, ese mismo año obtuvo el título de técnico en sistemas y diseñador gráfico. Años más tarde se dedicó a la industria para luego inicial su formación en Ingeniería Mecánica en 2010, en la cual obtuvo la distinción como estudiante de excelencia de la Universidad Tecnológica de Pereira.



A su corta edad de 18 años Zapata tiene a su primer hijo Nikolas y dos años después a su hija Kamila de madres diferentes, sin embargo, es un hombre responsable y dedicado a su familia. Su amor por los niños se refleja en su carisma.

Inició su trabajo laboral como profesional en la misma universidad, como profesor – investigador, en la cual imparte temas de mecánica clásica y moderna, además de ser el coordinador del grupo de investigación Robótica Aplicada donde se desempeña como diseñador mecánico y un apasionado de las energías renovables, en especial la solar. Trabajo como interventor de la Organización de Estados Iberoamericanos OEI en el proyecto “Luces para Aprender” y con las empresas de agua, drenaje y energía de la ciudad de Pereira, Risaralda, Colombia en sistemas de monitores de estaciones climatológicas del estado de Risaralda.

Es cofundador de la empresa greenlogy Corp. Empresa dedicada a soluciones energéticas eficientes, donde es desarrollador de hardware en soluciones de iluminación verde.

Actualmente es estudiante - investigador de Maestría en Ingeniería Aeronáutica con orientación en estructuras y corrosión.

Apéndice A

Matrices experimentales

Matriz N°1

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 5, 15 y 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 cm
- Numero de Muestras: 9

Esta matriz se construyó de acuerdo con la literatura y con la empresa FISACERO.

Matriz N°2

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 15 y 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Sin agitación
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 cm
- Numero de Muestras: 5

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados matriz N° 1

Matriz N°3

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 15 y 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Cilindro Rotatorio 500rpm
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 cm
- Numero de Muestras: 5

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados matriz N° 1

Matriz N°4

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Sin agitación
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 cm
- Numero de Muestras: 3

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados matriz N° 2 y 3

Matriz N°5

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 cm
- Numero de Muestras: 3

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados matriz N° 2 y 3

Matriz N°6

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Sin agitación
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 1 cm
- Numero de Muestras: 3

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados matriz N° 2 y 3

Matriz N°7

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 1 cm
- Numero de Muestras: 3

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados matriz N° 2 y 3

Matriz N°8

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 15 y 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Sin agitación
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2,5 cm
- Numero de Muestras: 6

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados del baño electrolítico A y matriz N° 2 y 3, se ajustó el pH con ácido sulfúrico H₂SO₄ al 10%

Matriz N°9

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 15 y 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 cm
- Numero de Muestras: 5

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados del baño electrolítico A y matriz N° 2 y 3, se ajustó el pH con ácido sulfúrico H₂SO₄ al 10%

Matriz N°10

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Sin agitación
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 1 cm
- Numero de Muestras: 3

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados del baño electrolítico A y matriz N° 2 y 3, se ajustó el pH con ácido sulfúrico H_2SO_4 al 10%

Matriz N°11

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 30 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 1 cm
- Numero de Muestras: 3

Esta matriz se construyó de acuerdo con mejores resultados del baño electrolítico B y matriz N° 2 y 3, se ajustó el pH con ácido sulfúrico H_2SO_4 al 10%

Matriz N°12

- Baño electrolítico: A y B
- Tiempos: 10 y 30 min
- Densidad de corriente: 0.1, 5 y 9 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 4

Esta matriz se construyó haciendo variación de la distancia ánodo-cátodo máxima y densidad de corriente máxima y mínima.

Matriz N°13

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 3, 5, 10 y 15 min
- Densidad de corriente: 5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 4

Tres 3 clasificaciones de espesor: 3μm para capa ligera, 5μm para capa intermedia y 12μm para capa gruesa.

Matriz N°14

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 15 min
- Densidad de corriente: 2.5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 y 8 cm
- Numero de Muestras: 4

Con base a los resultados del baño electrolítico B donde se ajustó el pH con ácido sulfúrico H_2SO_4 al 10%, se realizó esta matriz ajustando el pH con ácido clorhídrico HCl al 10%.

Matriz N°15

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 3 y 10 min
- Densidad de corriente: 1 y 2.5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido

- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 4

Se construyó esta matriz con el objeto de completar las gráficas de tiempo en función del espesor a diferentes densidades de corriente.

Matriz N°16

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 3, 5 y 10 min
- Densidad de corriente: 1, 2.5 y 5 A/dm²
- Agitación: Ultrasonido
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 2.5 y 8 cm
- Numero de Muestras: 9

Se construyó esta matriz con el objeto de completar las gráficas de tiempo en función del espesor a diferentes densidades de corriente.

Matriz N°17

- Baño electrolítico: A
- Tiempos: 5, 10 y 15 min
- Densidad de corriente: 5 A/dm²
- Agitación: Burbujeo
- pH: 4
- Distancia ánodo cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 3

Con base a la literatura y los antecedentes de la industria la agitación del baño electrolítico se hace mediante burbujeo o recirculación.

Matriz N°18

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 5, 10, 15 y 30 min
- Densidad de corriente: 5 A/dm²
- Agitación: Burbujeo
- pH: 4
- Distancia ánodo cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 4

Con base a la literatura y los antecedentes de la industria la agitación del baño electrolítico se hace mediante burbujeo o recirculación.

Matrices experimentales (Nuevos Espesores)

Según la industria se manifiesta por parte de las empresa los intervalos de espesores requeridos por la industria, los cuales están entre 3 y 5 μm .

Matriz N°19

- Baño electrolítico: A y B
- Tiempos: 0.5, 1, 3 y 5 min
- Densidad de corriente: 5 y 9 A/dm²
- Agitación: Burbujeo
- pH: 4

- Distancia ánodo cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 14

Para obtener menores espesores se redujo el tiempo de exposición y la densidad de corriente se mantuvo en los mismos valores.

Matriz N°20

- Baño electrolítico: C
- Tiempos: 0.5 y 1 min
- Densidad de corriente: 5 y 9 A/dm²
- Agitación: Burbujeo
- pH: 4
- Distancia ánodo cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 2

Debido a los resultados del baño electrolítico B se eliminó de la composición el dispersante EDTA y el citrato de sodio dihidratado $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dando lugar al baño C.

Matriz N°21

- Baño electrolítico: B
- Tiempos: 5 y 3 min
- Densidad de corriente: 5 A/dm²
- Agitación: Burbujeo
- pH: 4
- Distancia ánodo-cátodo: 8 cm
- Numero de Muestras: 2

Para buscar mejores resultados del baño electrolítico B se aumentó la concentración del cloruro de Zinc de 90 g/l a 240 g/l.

Apéndice B

Morfología Superficial y Transversal

Solución A

Morfología Superficial (MEB)

Por la observación superficial se obtuvo la microestructura de las piezas electrozincadas con las diferentes condiciones de tiempo y densidad de corriente utilizadas. No se realizó preparación metalográfica para la superficie, solo se seleccionaron las zonas de interés a ser analizadas.

Matriz N° 1

En las Figuras 2.19 a la 2.21, se presentan las micrográficas superficiales de las muestras electrozincadas a tiempos de 5, 15 y 30 minutos con densidades de corriente de 1, 2.5 y 5 A/ dm², distancia ánodo-cátodo de 2.5 cm y agitación de ultrasonido. En la Figura 2.19 se puede observar en el microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) realizado a la superficie donde se observa que hay zonas en la superficie que no tiene recubrimiento, presentando un pico intenso de Fe. La morfología superficial en estas condiciones es irregular y no son distinguibles los cristales de Zinc formados.

En la Figura 20, se puede observar la formación de cristales de Zinc irregulares de diferentes tamaños y morfologías, algunos de ellos presentan morfología hexagonal. En el microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) se puede apreciar solo la presencia de Zn en la superficie del recubrimiento lo cual indica que a mayor tiempo y densidad de corriente se consigue recubrir toda la superficie.

La figura 21, se puede observar la formación de cristales Zinc, regulares los cuales crecieron de gran tamaño, en el microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) se puede ver solo la presencia de Zn en la superficie del recubrimiento.

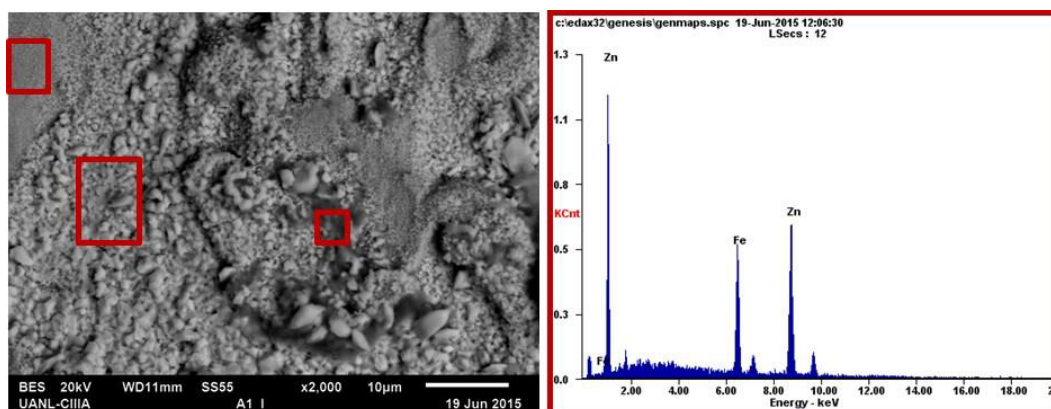


Figura 2.19. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 1 A/ dm² y 5 min de tiempo de baño con agitación ultrasónica.

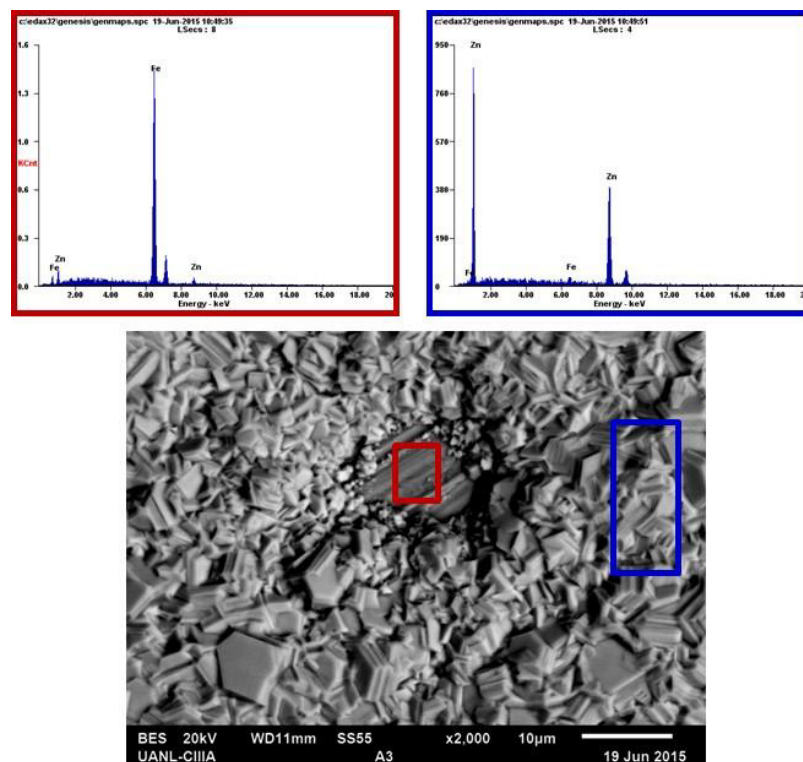


Figura 2. 20. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/ dm² y 5 min de tiempo de baño con agitación ultrasónica.

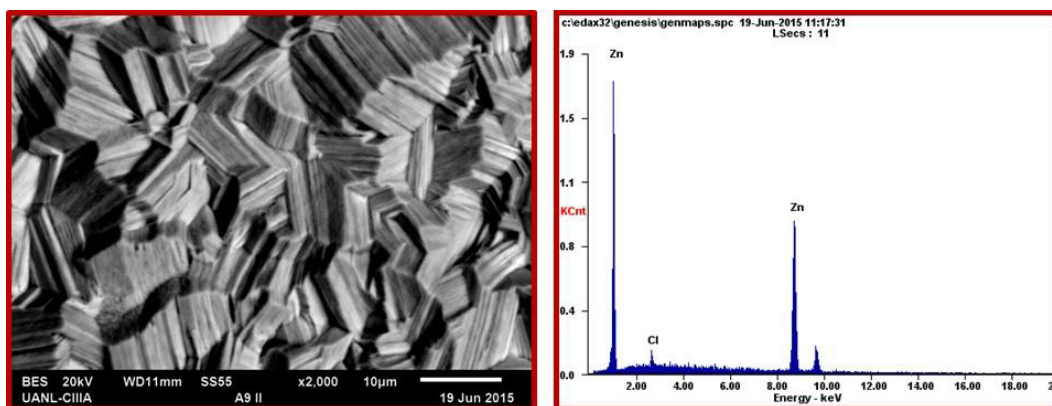


Figura 2.21. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/ dm² y 30 min de tiempo de baño con agitación ultrasónica.

Matriz N° 2

En las Figuras 2.22 y 2.23, se presentan las micrografías superficiales de las muestras electrozincadas a tiempos de 15 y 30 minutos con densidades de corriente de 1, 2.5 y 5 A/ dm², distancia ánodo-cátodo de 2.5 cm y sin agitación. Se puede observar en la Figura 2.22, la presencia de cristales de diferentes tamaños con morfología hexagonal, toda la superficie se encuentra recubierta por zinc sin presencia de huecos sin recubrimientos. En el EDS solo se observa la presencia de zinc en la superficie.

La Figura 2.23, se observan cristales grandes de Zinc, con una gran cantidad de límites en cristales los cuales presentan orientación aleatoria y tamaño no uniforme. En el análisis EDS solo se observó la presencia de Zinc.

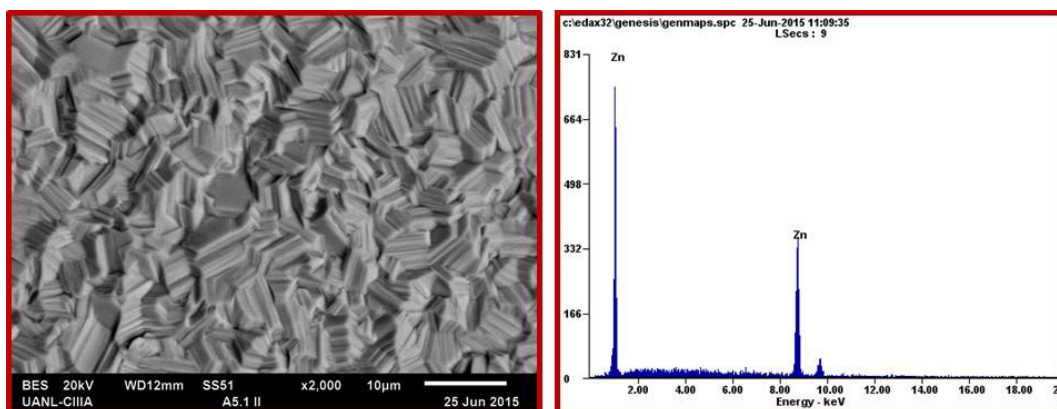


Figura 2.22. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 2.5 A/ dm^2 y 15 min de tiempo de baño sin agitación.

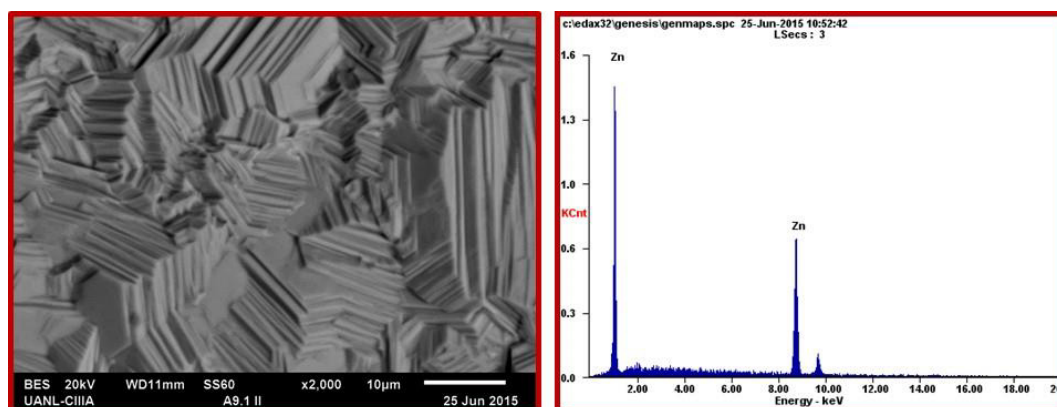


Figura 2.23. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/ dm^2 y 30 min de tiempo de baño sin agitación.

Matriz Nº 3

En las Figuras 2.24 y 2.25, se presentan las micrografías superficiales de las muestras electrozincadas a tiempos de 15 y 30 minutos con densidades de corriente de 1, 2.5 y 5 A/ dm^2 , distancia ánodo-cátodo de 2.5 cm y agitación de cilindro rotatorio. Se puede observar en la Figura 2.24, la presencia de cristales de diferentes tamaños con morfología hexagonal, toda la superficie se encuentra recubierta por zinc, no se observa el pico correspondiente al hierro en el EDS.

La figura 2.25, se observan cristales de Zinc de gran tamaño, con una gran cantidad de límites en los mismos, los cuales presentan orientación aleatoria y tamaño no uniforme. En el análisis EDS solo se observó la presencia de Zinc.

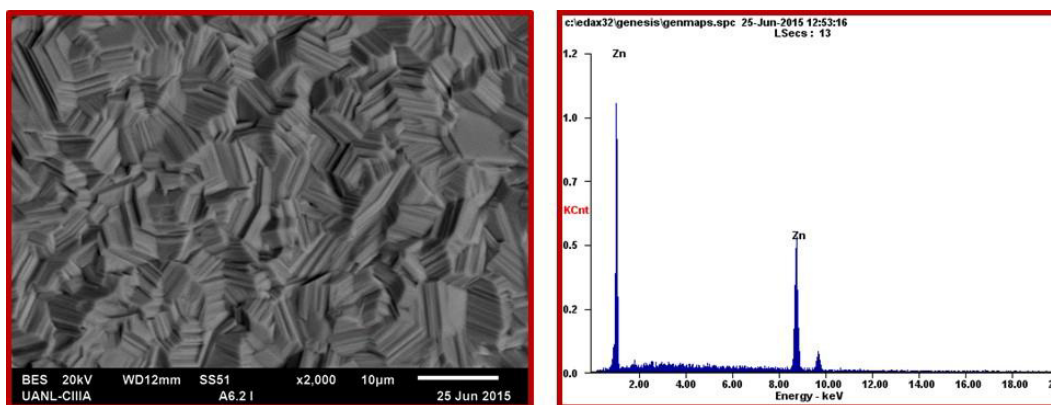


Figura 2.24. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm^2 y 15 min de tiempo de baño y agitación con cilindro rotatorio.

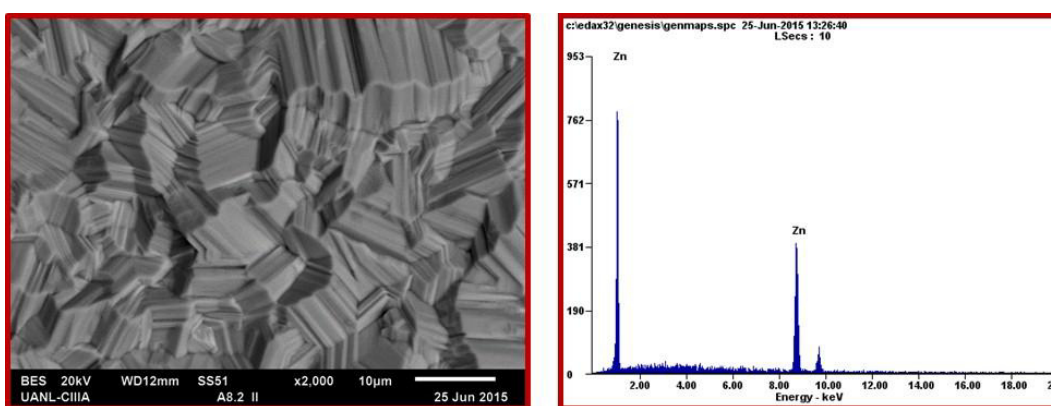


Figura 2.25. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 2.5 A/dm^2 y 30 min de tiempo de baño y agitación con cilindro rotatorio.

Se pudo observar en las figuras anteriores que el método de agitación si representa un papel importante en la morfología de los cristales generados durante el proceso de electrozincado ya que se generan cristales de menor o mayor tamaño dependiendo del sistema de agitación utilizado. Sin embargo, con ninguno de los sistemas de agitación utilizados fue posible conseguir un tamaño de cristal homogéneo o alguna orientación preferencial.

En la **matriz 4, 5, 6 y 7** se varió la densidad de corriente ($1, 2.5$ y 5 A/dm^2), el método de agitación (Ultrasonido y sin agitación) y la distancia ánodo-cátodo (1 y 2.5 cm) y el tiempo de electrozincado en 30 min se mantuvo constantes con el fin de observar en esta ocasión los efectos de esta variables en las características superficiales del recubrimiento. En las Figuras 2.26 y 2.27, se presentan las micrografías superficiales de las muestras electrozincadas con las diferentes variables.

Se observa en la Figura 2.26, que el método empleado para agitar la solución no afecta el crecimiento de los cristales, ya que como puede observarse en las imágenes obtenidas por MEB, se presentan cristales grandes con crecimiento aleatorio. En los análisis EDS se observó la presencia de cloro para la muestra sin agitación, este elemento puede provenir del baño empleado para el recubrimiento o como residuo de la etapa de decapado de la placa.

En la Figura 2.27, se observa que hay un mayor crecimiento de los cristales en la muestra sin agitación. La muestra con agitación de ultrasonido presenta menor crecimiento de cristales y se encuentran aleatoriamente distribuidos. En los análisis EDS para ambos recubrimientos solo se observó la presencia de zinc en la superficie.

En las Figuras 2.26 y 2.27, se observa que la distancia ánodo-cátodo tiene un efecto en la morfología del recubrimiento ya que a mayor distancia se presentó tamaño de cristal más pequeño y homogéneo. Así mismo, el sistema de agitación por ultrasonido logra que los cristales sean más homogéneos que con el sistema sin agitación. Es recomendable tener siempre un sistema de agitación para lograr una homogenización superficial de las muestras.

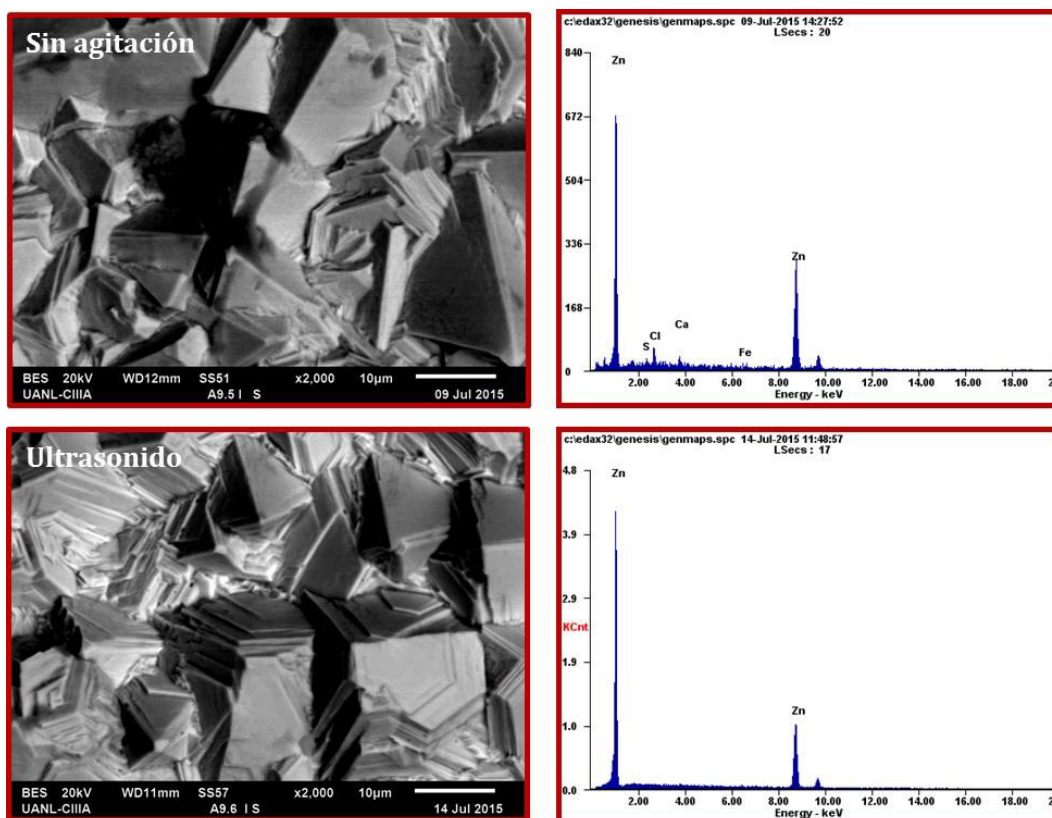


Figura 2.26. Microestructura superficial a 2000X aumentos de las placas electrozincadas con densidad de corriente de 5 A/dm^2 y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 1 cm.

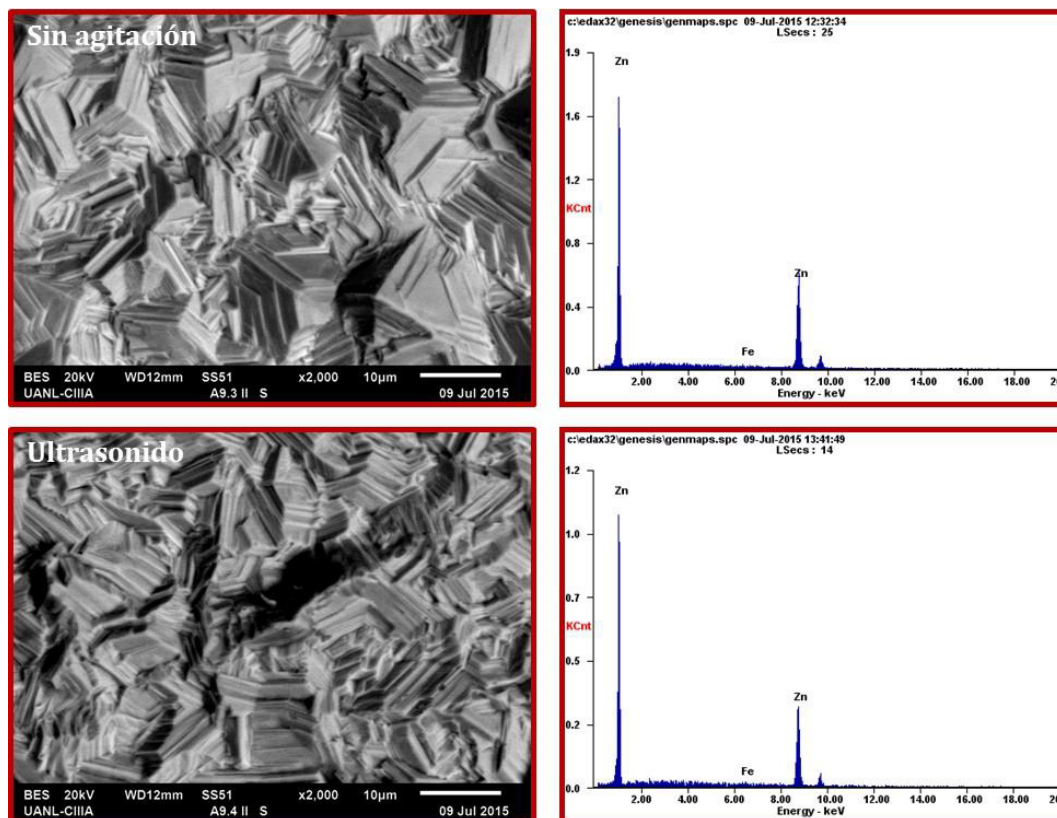


Figura 2.27. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm^2 y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 2.5 cm.

Matriz N° 12

En esta matriz se varió la distancia ánodo-cátodo a 8 cm, tiempos de electrozincado de 10 y 30 min, las corrientes empleadas fueron de 0.1, 5 y 9 A/dm^2 y se mantuvo la agitación ultrasónica durante todo el proceso. Cuando se utilizó la corriente de 0.1 A/dm^2 y 30 minutos de electrozincado, la pieza presento amplias zonas sin recubrimiento por tal motivo se descartó de la matriz.

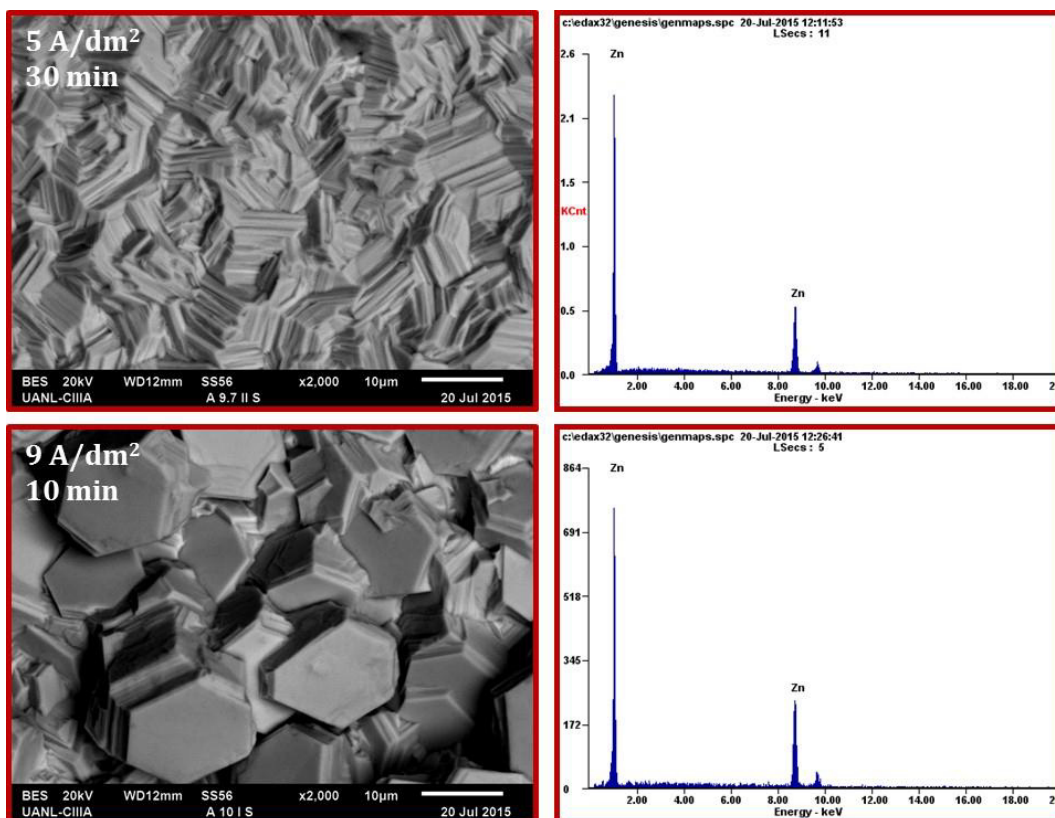


Figura 2.28. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 2.5 A/dm^2 y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 2.5 cm .

Se observa en la Figura 2.28, que la placa depositada a 5 A/dm^2 por 30 min los cristales crecieron de forma aleatoria y no hay un tamaño de cristal homogéneo. En la muestra depositada a 9 A/dm^2 por 10 min los cristales son homogéneos en su tamaño y en su mayoría hexagonales, con tamaño mayor a $10 \mu\text{m}$. Los EDS superficiales mostraron la presencia solamente de zinc.

Matriz N° 13

Esta matriz se diseñó con el objetivo de determinar la morfología superficial del recubrimiento en función del tiempo y también para obtener el espesor en función del tiempo. Por tal motivo el tiempo de electrozincado utilizado fue de 3, 5, 10 y 15 min y se utilizaron como parámetros fijos una densidad de corriente de 5 A/dm^2 , agitación ultrasónica y distancia entre ánodo-cátodo de 8 cm .

Se observa en la Figura 2.29 que el tamaño de cristal es mayor a los 5, 10 y 15 min de electrozincado, la muestra depositada por 3 min presento tamaño de cristal menor.

En el electrozincado realizado a 5 min se observan cristales hexagonales. Los cristales crecen de manera aleatoria y sin orientación preferencial para los 4 tiempos de electrozincado.

El EDS realizado a la superficie presento una composición de zinc para los tiempos de 5, 10 y 15 min, mientras que, para el tiempo de 3 min se observa la presencia de hierro, posiblemente debida a que en algunas zonas muy pequeñas no alcanza a cubrir el

recubrimiento o a que el haz de electrones penetra la capa de zinc mostrando baja intensidad del hierro.

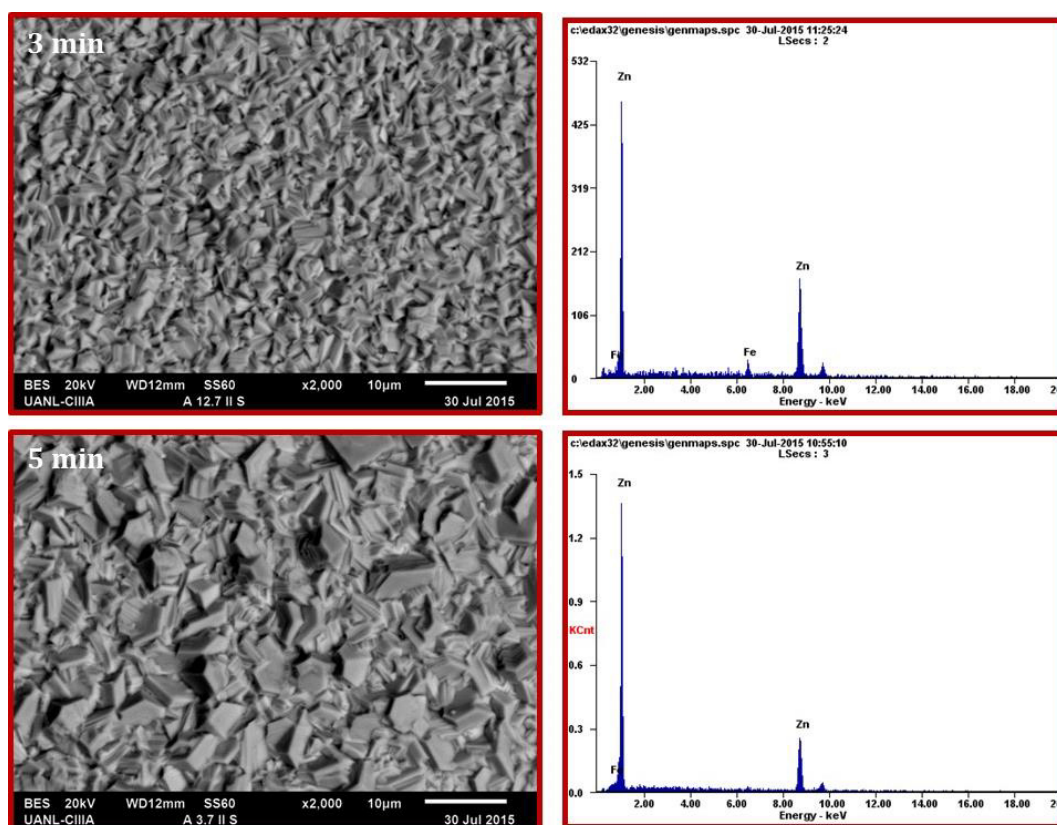


Figura 2.29. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm^2 , agitación ultrasónica, distancia ánodo-cátodo de 8 cm y tiempo de baño de 3 y 5 min.

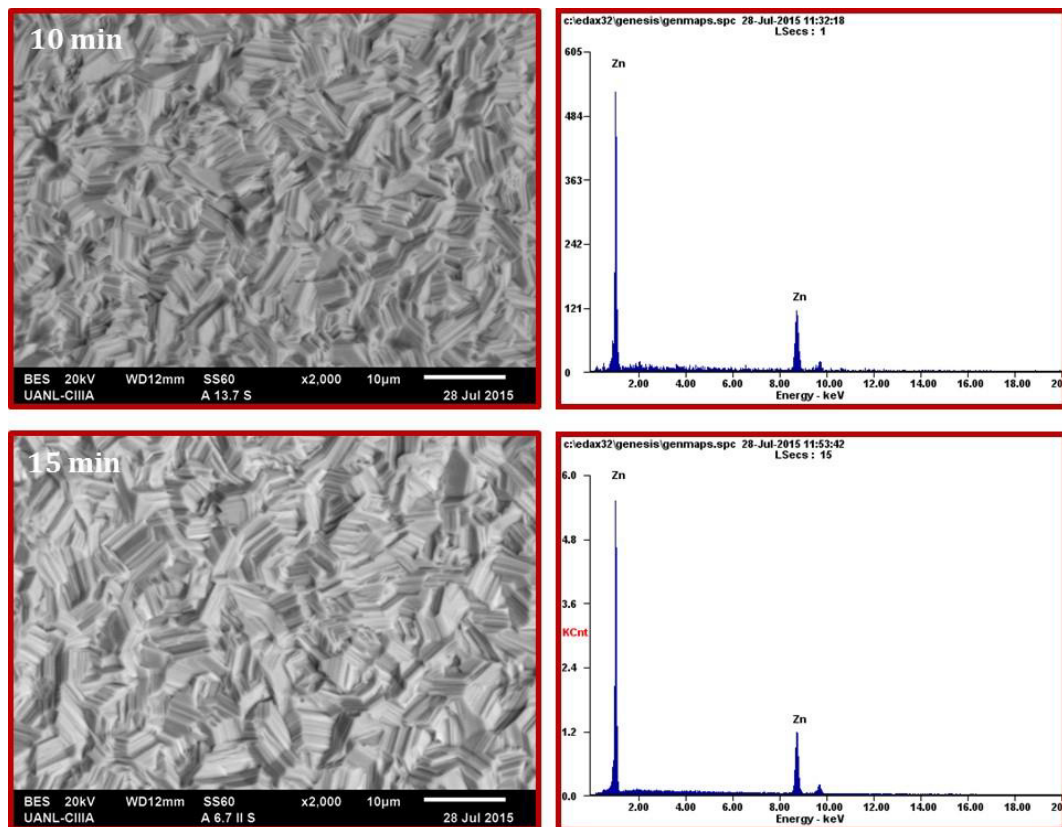


Figura 2.30. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm^2 , agitación ultrasónica, distancia ánodo-cátodo de 8 cm y tiempo de baño de 10 y 15 min.

Matriz N° 15

Esta matriz se diseñó con el objetivo de complementar los resultados de espesor en función del tiempo para diferentes densidades de corriente y así obtener los parámetros óptimos para realizar los electrozincados con los espesores requeridos por la empresa FISACERO. Los espesores requeridos por la empresa varían entre 3, 5 y $12 \mu\text{m}$, de esta matriz solo se obtuvieron los espesores para completar las tablas, no se analizaron por microscopía electrónica de barrido superficial y transversal.

Matriz N° 17

La matriz 17 se realizó con el objetivo de determinar cómo afecta un sistema de agitación por burbujeo dentro del baño de electrozincado. Los parámetros utilizados para dicho propósito fueron densidad de corriente de 5 A/dm^2 , distancia ánodo-cátodo 8 cm, tiempo de depósito de 5, 10 y 15 min y burbujeo de aire en el interior del baño.

Se observa en la Figura 2.31, que los depósitos realizados a 10 y 15 min tiene morfología hexagonal, con tamaño de cristal grande y aleatorio. Por otro, lado la muestra depositada durante 5 min, presenta tamaño de cristal menor, homogéneo y crecimiento aleatorio. Los análisis EDS para los tres tiempos de depósito mostraron zinc mayoritariamente y solo pequeños picos de hierro y azufre.

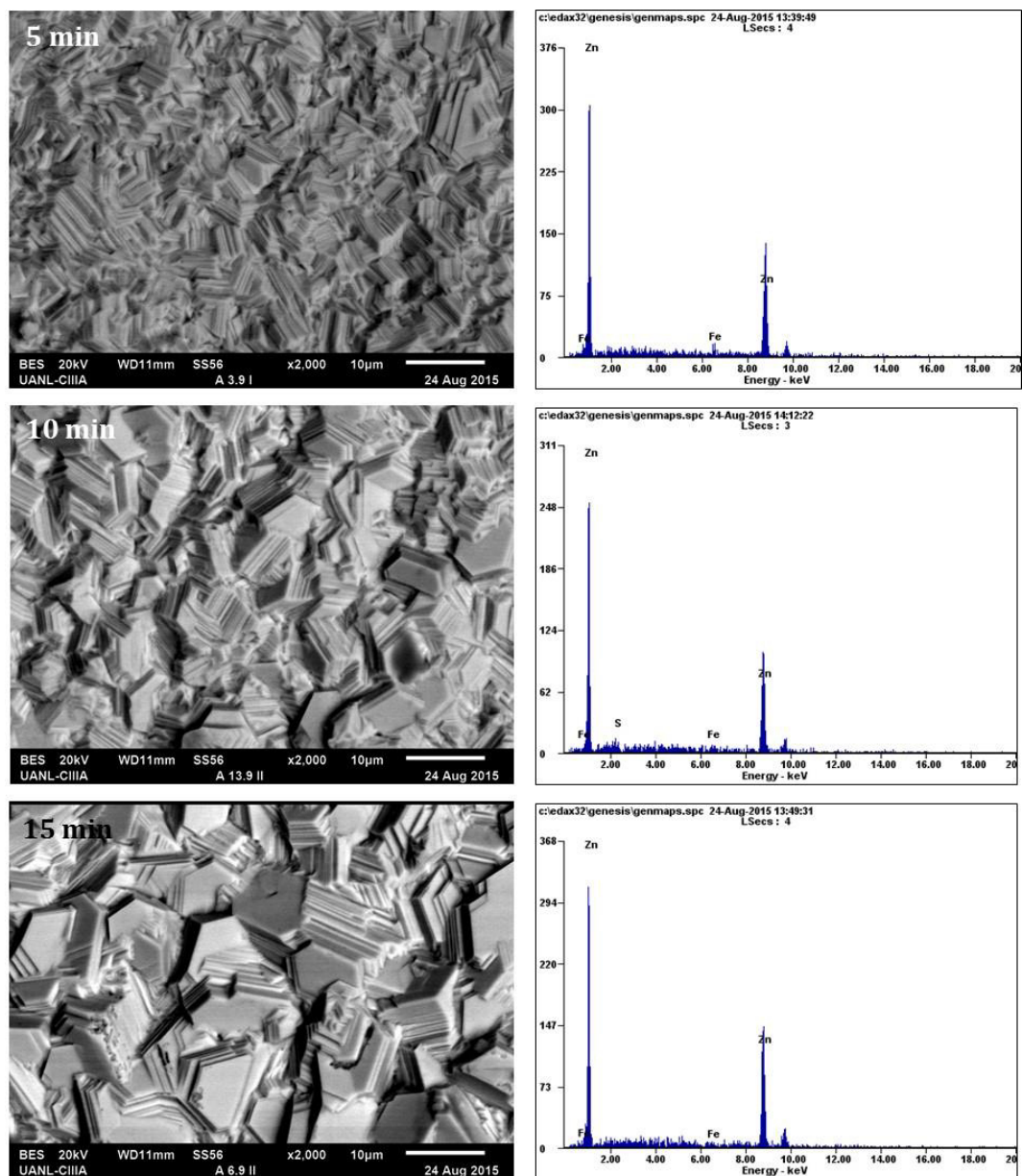


Figura 2.31. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm^2 , distancia ánodo-cátodo de 8 cm, tiempo de baño de 5, 10 y 15 min y agitación por burbujeo de aire.

Matriz N° 19 (Nuevos espesores)

Se diseñó la matriz 19 debido a las necesidades de la empresa FISACERO de aplicar recubrimientos de zinc con espesores menores a $3 \mu\text{m}$. Para este objetivo, se varió el tiempo de deposición de 0.5, 1, 3 y 5 min y la densidad de corriente utilizada fue de 5 y 9 A/dm^2 , dejando algunos parámetros fijos como son burbujeo con aire y distancia ánodo-cátodo de 8 cm. Las muestras depositadas durante 0.5 min no fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido superficial y transversal debido a que a simple vista se observaron zonas sin recubrimiento.

En la Figura 2.32, se presentan las imágenes superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm^2 . Se puede apreciar que el tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa el tiempo de deposición, los cristales

son homogéneos en los tres tiempos utilizados y presentaron crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En los tres tiempos se observan claramente los límites de cristal. Los EDS de la superficie presentaron zinc en su mayoría y solo la muestra depositada con un tiempo de 1min presento el pico de hierro, el cual disminuyo conforme aumento el tiempo de depósito de 3 y 5 min.

La Figura 2.33, presenta las imágenes superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm^2 . El tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa el tiempo de deposición, los cristales son homogéneos en los tres tiempos utilizados, para los tiempos de 3 y 5 min se observaron cristales hexagonales de tamaños diversos y se presentó crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En los tiempos de 3 y 5 min se observan claramente los límites de cristal, mientras que para el tiempo de 1 min no se observan con claridad los límites de cristal. Los EDS de la superficie presentaron zinc y solo la muestra depositada con un tiempo de 1min presento hierro.

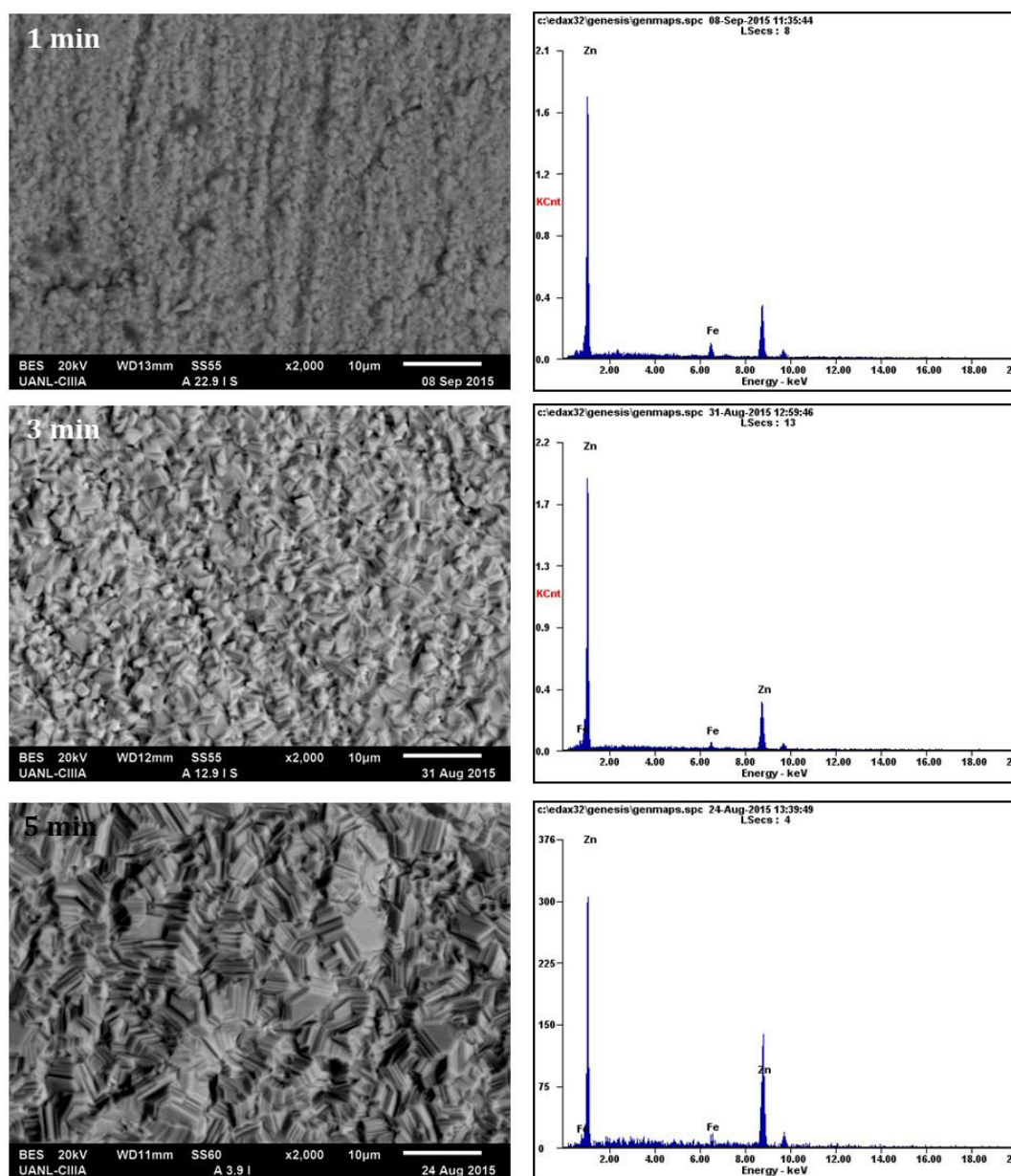


Figura 2.32. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm² y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.

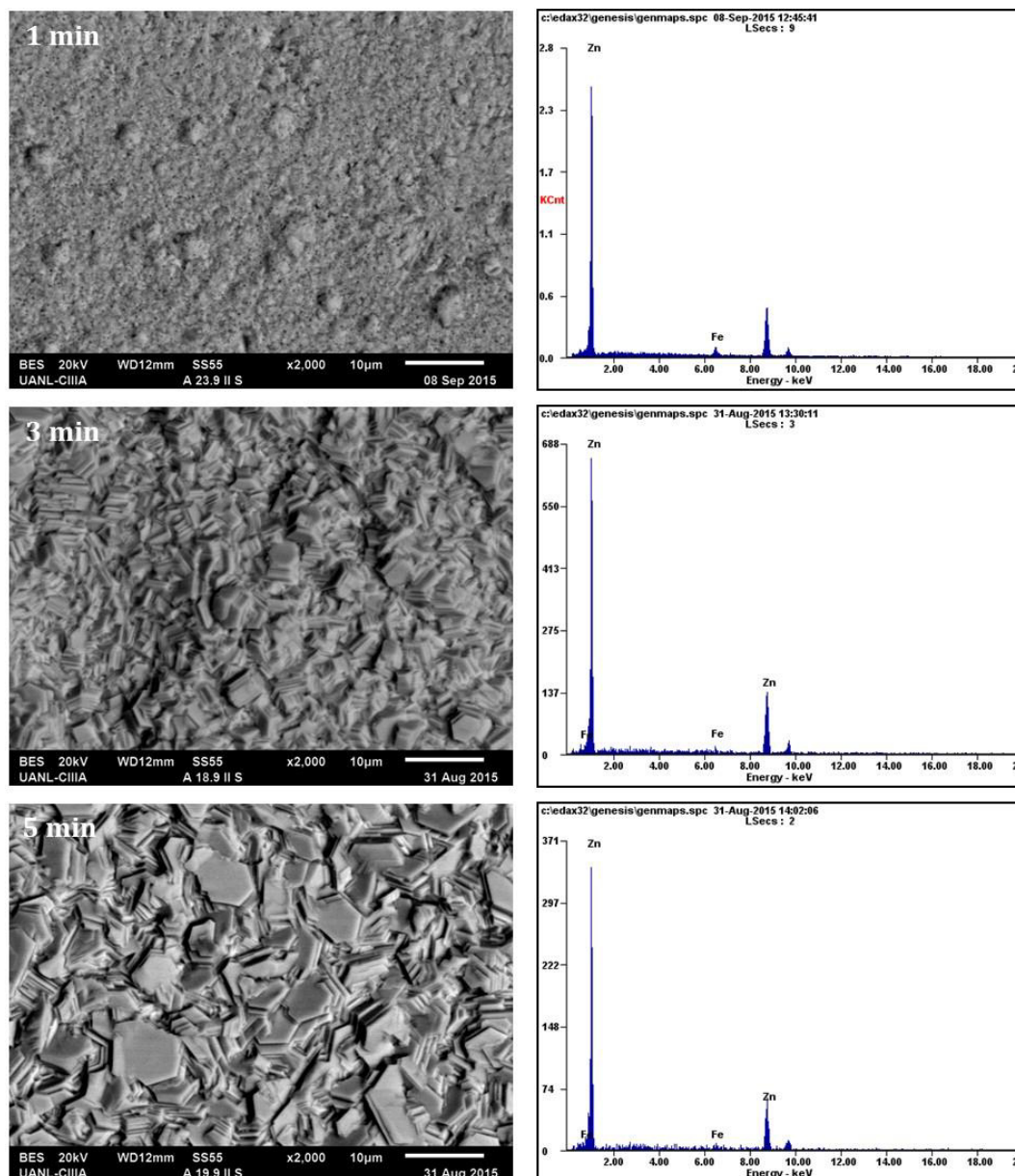


Figura 2.33. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm² y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.

Morfología Transversal (MEB)

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía, para poder medir el espesor y la morfología transversal presentada por los recubrimientos electrozincados, mediante la observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). La preparación metalográfica consistió en desbastar los muestras en sección transversal con los diferentes abrasivos de carburo de silicio, para después pulir las muestras con pasta de diamante, y así con ataque

químico poder revelar la microestructura. En esta sección se presentan las imágenes transversales de las muestras analizadas en sección superficial con el fin de comparar las características mostradas por los recubrimientos con las diferentes variables utilizadas.

Matriz Nº 1

En las Figuras 2.34, se presentan las micrografías transversales del recubrimiento sobre el sustrato de acero al carbono de las muestras electrozincadas a tiempos de 5, 15 y 30 minutos con densidades de corriente de 2.5 y 5 A/ dm², distancia ánodo-cátodo de 2.5 cm y agitación de ultrasonido utilizadas en el estudio para la matriz 1.

En la Figura 2.34, se puede observar que a 2.5 y 5 A/dm² los recubrimientos presentan fracturas que van desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato. Para la muestra con 5 A/dm² y 30 min de depósito se observa un recubrimiento conformado por dos morfologías diferentes. Puede verse que los espesores en esto recubrimientos son mayores a 10 µm llegando a lograrse espesores de hasta 45 µm cuando el tiempo de depósito es de 30 min y 5 A/dm² de densidad de corriente. En el microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) se puede ver la presencia de Zn, Cl y S en el recubrimiento.

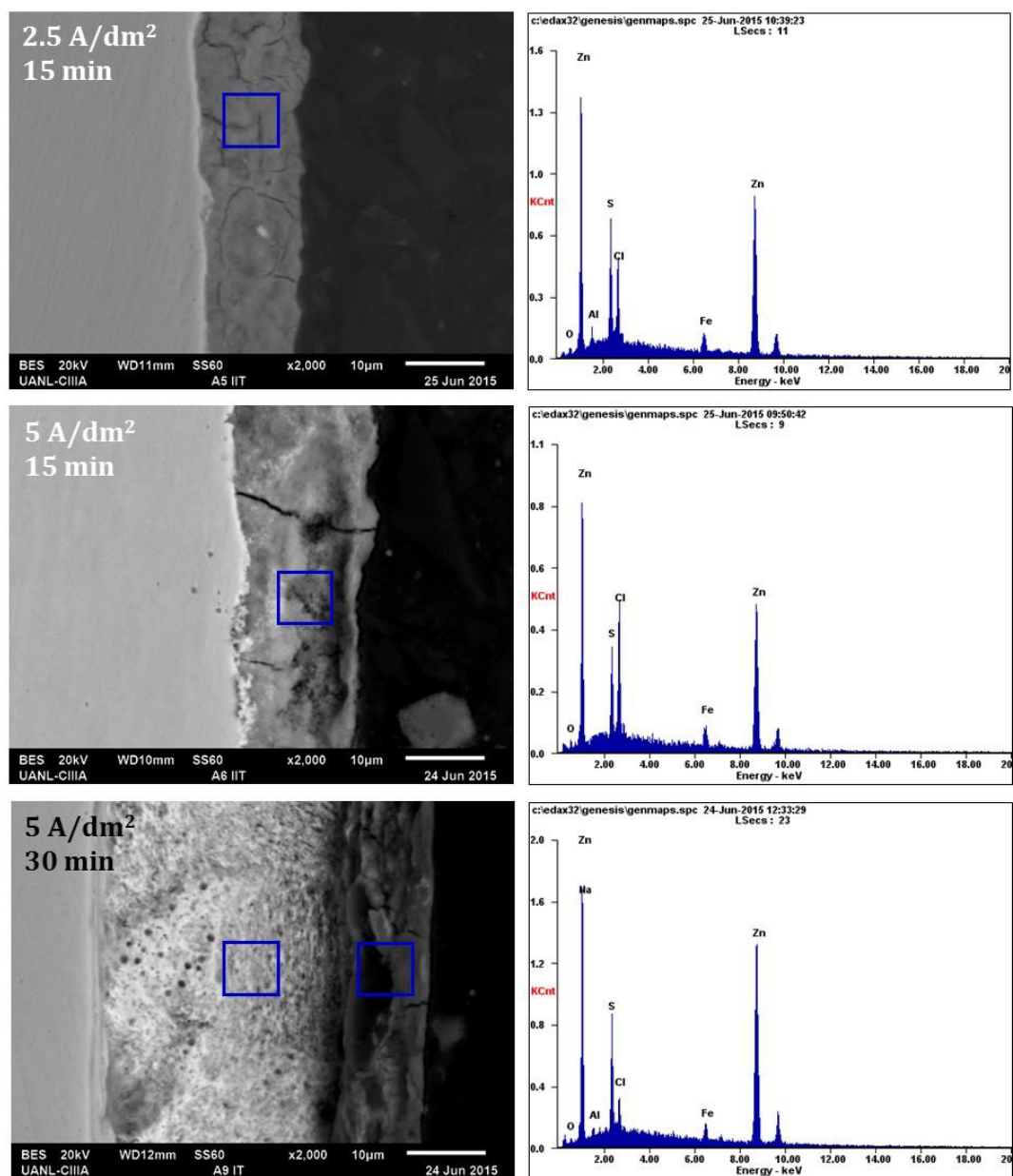


Figura 2.34. Microestructura transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 2.5 y 5 A/ dm² y 15 y 30 min de tiempo de baño con agitación ultrasónica.

Matriz N° 2

Las micrografías transversales de las muestras electrozincadas (ver Figura 2.35), se presentan a tiempos de 15 y 30 minutos con densidad de corriente de 5 A/ dm², distancia ánodo-cátodo de 2.5 cm y sin agitación. Se puede observar un recubrimiento compacto, sin porosidad y la presencia de grietas en el recubrimiento aplicado durante 15 min. Mientras que en el recubrimiento aplicado por 30 min no se presenta este agrietamiento y aparece con una morfología no tan compacta y porosa. En el EDS a 15 min se observa la presencia de Zn, Cl y S en la sección transversal, mientras que para el recubrimiento de 30 min solo se observa la presencia de Zn.

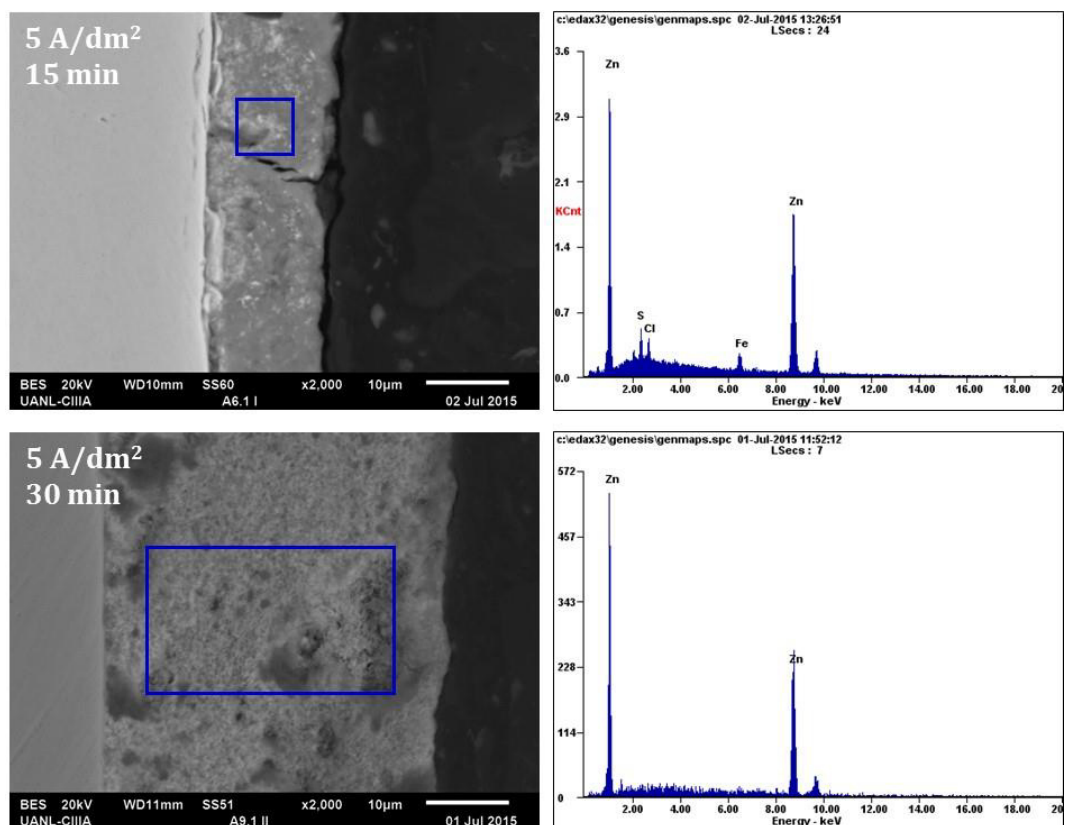


Figura 2. 35. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/ dm², 15 y 30 min de tiempo de baño sin agitación.

Matriz N° 3

En la Figura 2.36, se presentan las micrografías transversales de las muestras electrozincadas a tiempos de 15 y 30 minutos con densidades de corriente de 1, 2.5 y 5 A/ dm², distancia ánodo-cátodo de 2.5 cm y agitación de cilindro rotatorio. Se observa en la figura que ambos recubrimientos presentan agrietamiento, sin embargo, el agrietamiento presente en la muestra depositada por 30 min este agrietamiento no llega hasta la superficie del sustrato. En los análisis EDS se presentó Zn y S para la muestra depositada durante 15 min y Zn, Cl, Ca y S para la muestra depositada durante 30 min, estos elementos probablemente se deriven del baño de electrozincado el cual está compuesto en este caso por una mezcla de sulfatos.

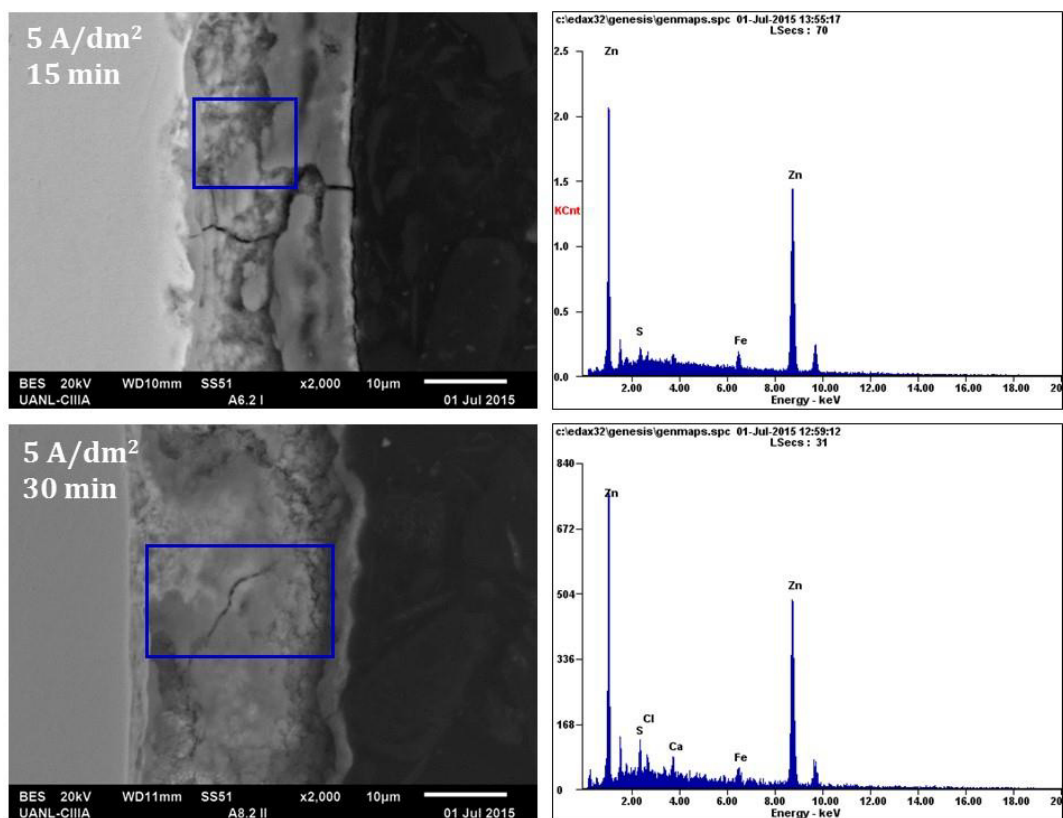


Figura 2.36. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/ dm², 15 y 30 min de tiempo de baño y agitación de cilindro rotatorio.

Matriz 4 y 5

En la matriz 4 y 5 (Figura 2.37), se varió la densidad de corriente (1, 2.5 y 5 A/dm²) y el método de agitación (Ultrasonido y sin agitación). La distancia ánodo-cátodo fue de 1 cm y el tiempo de electrozincado en 30 min se mantuvo constantes con el fin de observar en esta ocasión los efectos de esta variables en las características transversales del recubrimiento. Se observa en la muestra depositada sin agitación que el recubrimiento presento agrietamiento en todo el espesor y en el análisis EDS se observa la presencia de Zn, Cl, S y O. En la muestra agitada por ultrasonido se observa la formación de dos morfologías, una con gran cantidad de poros señalada de color verde la cual se presenta solamente de Zn (ver espectro EDS) y una morfología más compacta y agrietada señalada de color rojo donde se presentaron en el análisis EDS los elementos Zn, Cl, S y O.

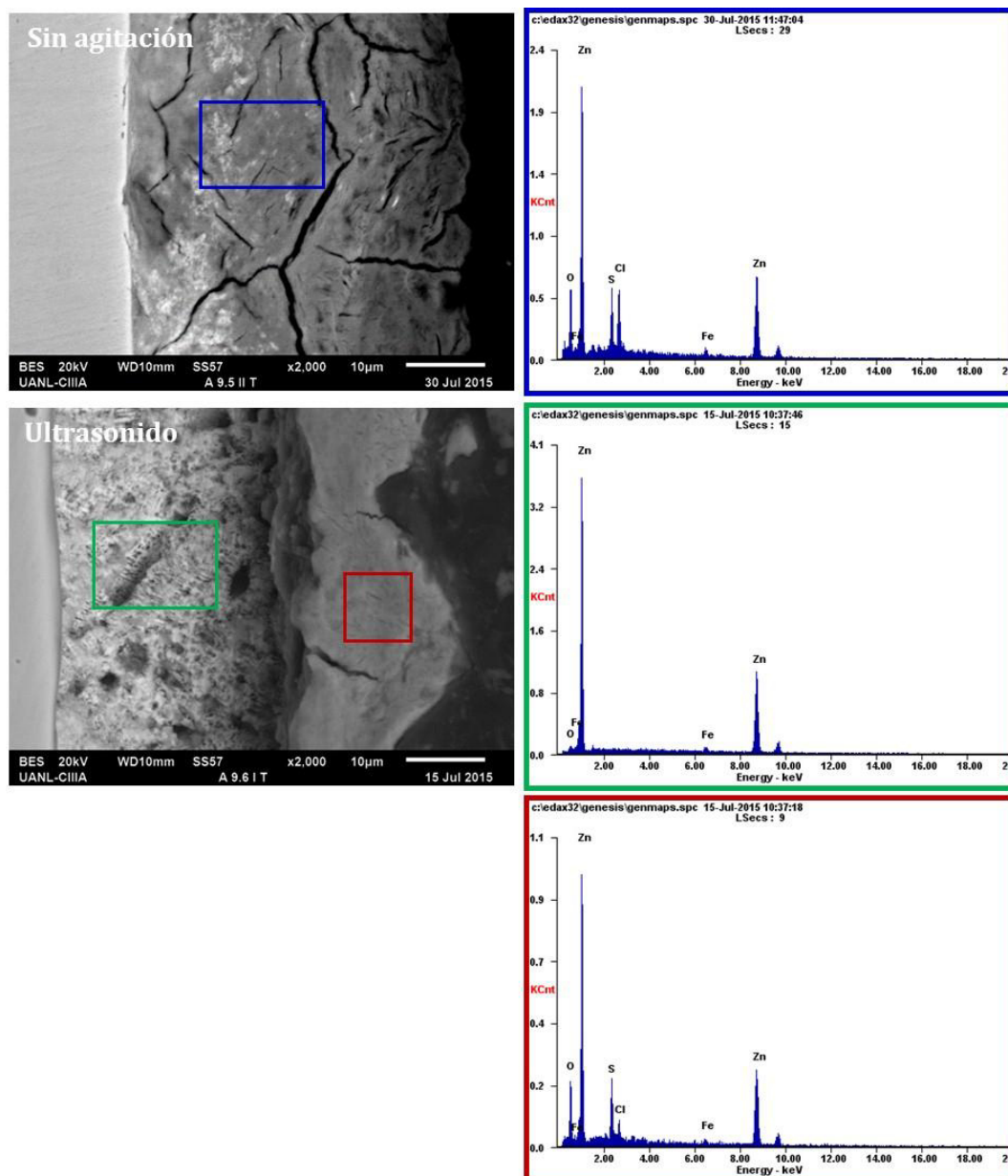


Figura 2.37. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/ dm² y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 1 cm.

Matriz 6 y 7

En la Figura 2.38, se varió la densidad de corriente (1, 2.5 y 5 A/dm²) y el método de agitación (Ultrasonido y sin agitación). La distancia ánodo-cátodo fue de 2.5 cm y el tiempo de electrozincado en 30 min se mantuvo constantes con el fin de observar en esta ocasión los efectos de esta variables en las características transversales del recubrimiento. Se observa en la figura que ambos recubrimientos son porosos y tiene la presencia de cristales hexagonales de zinc, como los observados en la sección superficial. En ambas muestras se detectó por EDS la presencia de Zn, Cl, S y O.

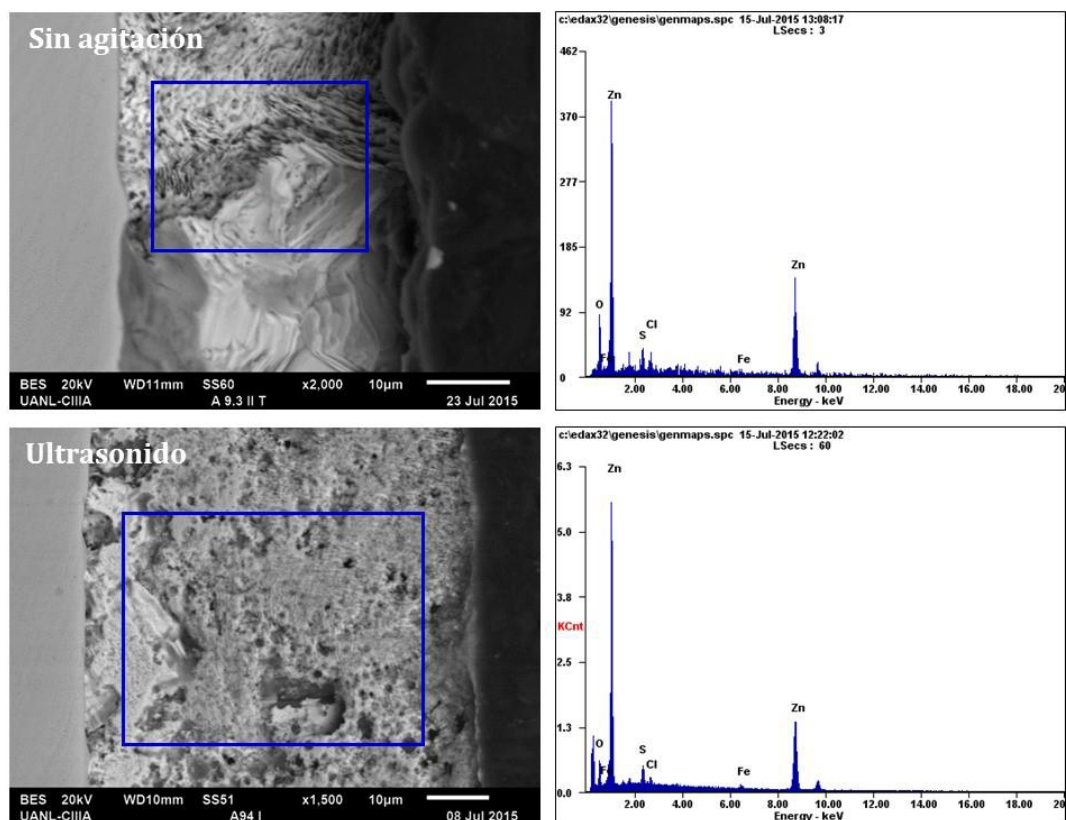


Figura 2.38. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/ dm² y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 2.5 cm.

Matriz Nº 12

En la Figura 2.39, se presentan las micrografías transversales de las muestras electrozincadas a tiempos de 10 y 30 min, con densidades de corriente de 5 y 9 A/ dm² y se mantuvo la agitación ultrasónica durante todo el proceso. Se observa que ambos recubrimientos presentan agrietamiento el cual llega hasta el sustrato, se observa un recubrimiento compacto sin porosidad. El análisis EDS reveló la presencia de Zn, Cl, S y O en el recubrimiento. El pico del Fe presente se debe a la zona donde se realizó el análisis.

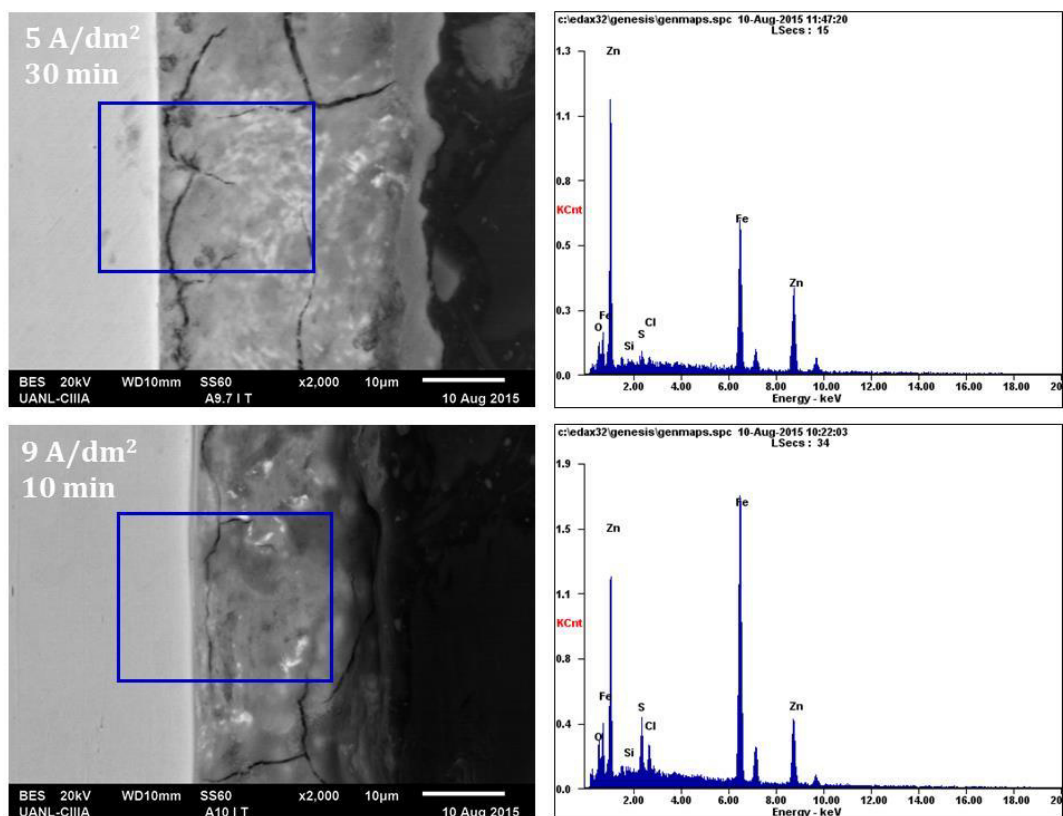


Figura 2.39. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 y 9 A/ dm² y de tiempo de baño de 10 y 30 min.

Matriz N° 13

La matriz 13 fue diseñada con el objetivo de medir espesores cuando se varía el tiempo de electrozincado de 3, 5 10 y 15 min a una densidad de corriente de 5 A/dm² con agitación ultrasónica y distancia ánodo-cátodo de 8 cm. Sin embargo, para estas cuatro muestras no fue realizada microscopia electrónica de barrido en sección transversal, debido a que los espesores se obtuvieron con el equipo de ultrasonido Elcometer.

Matriz N° 17

La matriz 17 no fue analizada en sección transversal por microscopia electrónica de barrido ya que solo se diseñó para complementar resultados referentes al tipo de agitación utilizada y la morfología que se presentaba superficialmente.

Matriz N° 19 (Nuevos espesores)

En la Figura 2.40, se presentan las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm². Se puede observar el aumento del espesor en función del tiempo, todos los recubrimientos presentan una morfología compacta sin la presencia de poros y grietas. El análisis EDS presenta Zn, Cl, S y O en la zona del recubrimiento.

La Figura 2.41, presenta las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm². Todos los recubrimientos depositados con estas condiciones presentaron agrietamientos los cuales llegan hasta el sustrato. Se aprecia también, el incremento del espesor en función del tiempo de depósito.

Los análisis EDS de la sección transversal de los recubrimientos depositados en estas condiciones presenta Zn, Cl, S y O, adicionalmente se observó Si y Al probablemente proveniente de la preparación metalográfica.

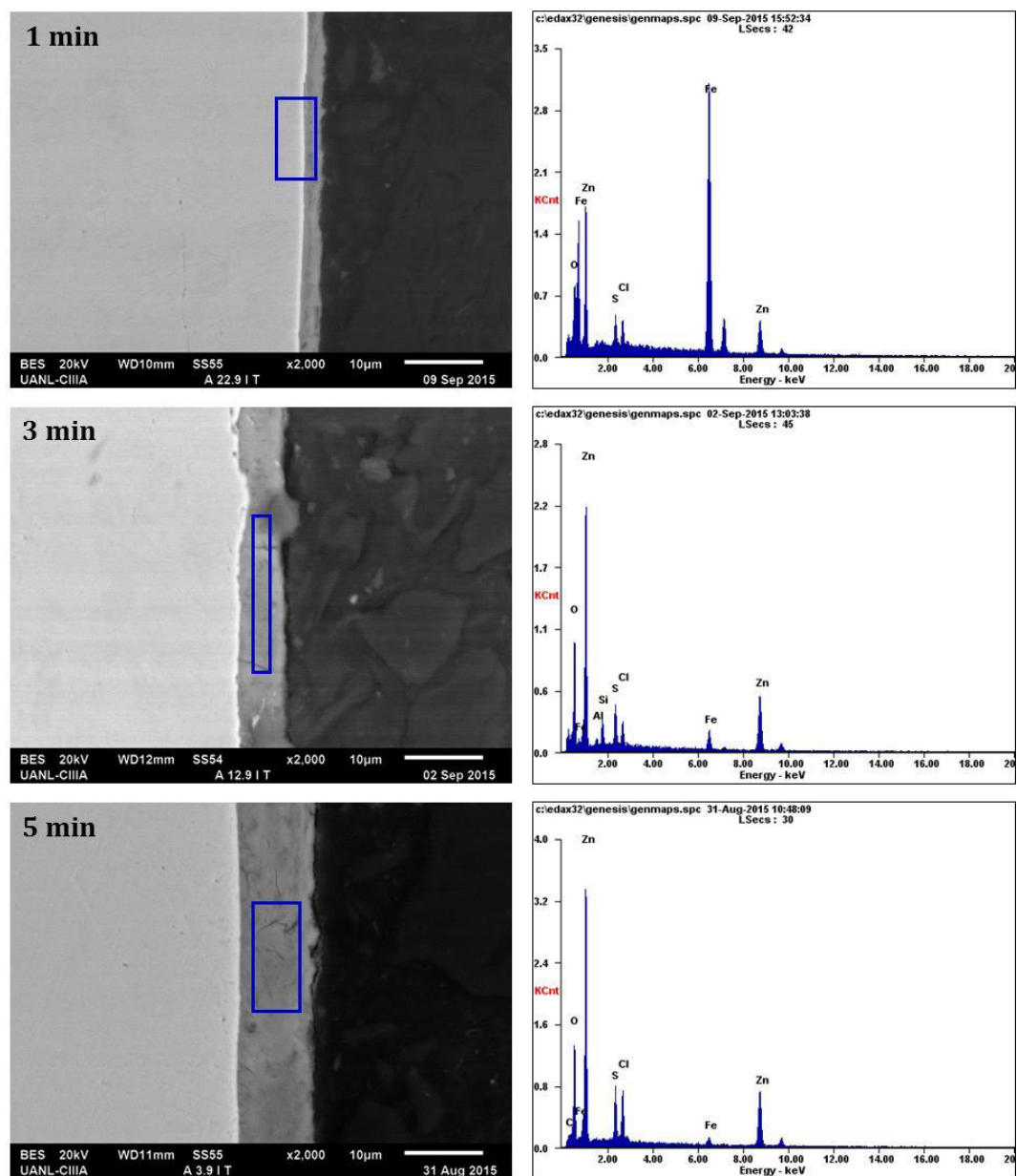


Figura 2.40. Microestructura transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm² y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.

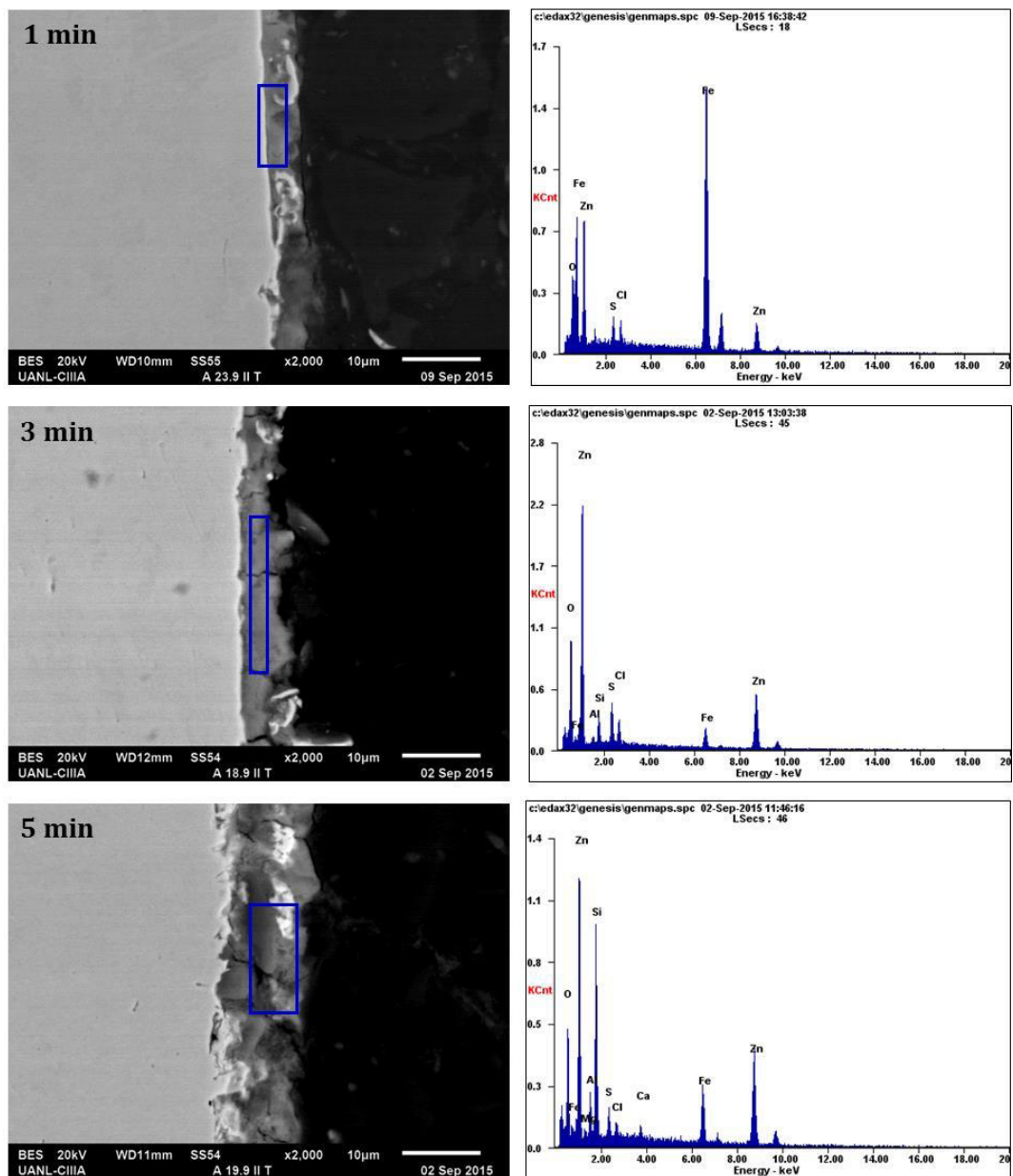




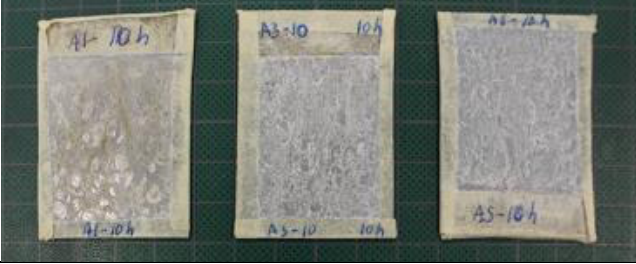






Figura 2.41. Microestructura transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm² y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.




Apéndice C

Cámara de Niebla Salina

Solución A

Nº de Muestra / tiempo	A1 / 1 min	A3 / 3 min	A5 / 5 min
2 horas			
Observación:	Para una exposición de 2 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de óxido blanco.		
4 horas			
Observación:	Para una exposición de 4 horas se observa la formación de zonas de óxido blanco.		
6 horas			
Observación:	Para una exposición de 6 horas se observa la formación en mayor proporción de óxido blanco, principalmente en la de 1 min		
8 horas			
Observación:	Para una exposición de 8 horas se observa el óxido blanco y zonas donde se ve el material base		
10 horas			

Observación:	Para una exposición de 10 horas se observa el óxido blanco en todas las muestras.
12 horas	
Observación:	Para una exposición de 12 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de coloración amarilla, donde se presentara el óxido rojo en la muestra de un minuto.
14 horas	
Observación:	Para una exposición de 14 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de óxido rojo solo en la muestra de 1 min.
16 horas	
Observación:	Para una exposición de 16 horas se puede ver el óxido rojo formado en la muestra de 1 min y oxido blanco en las demás.
18 horas	
Observación:	Para una exposición de 18 horas se observa el óxido blanco en las muestras de 3 y 5 min y oxido rojo en la muestra de 1 min con zonas sin recubrimiento.

20 horas	
Observación:	Para una exposición de 20 horas el óxido rojo se propaga en casi toda la muestra pero sin presentarse en las muestras de 3 y 5 min.
22 horas	
Observación:	Para una exposición de 22 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de coloración amarillentas de óxido rojo en la muestra de 3 min.
24 horas	
Observación:	Para una exposición de 24 horas se ve el deterioro de la muestra de A1 y la formación de óxido rojo en la de A3, pero en la A5 solo se presentó el óxido blanco.

Apéndice D

Morfología Superficial y Transversal

Solución B

Morfología Superficial (MEB)

Por la técnica de microscopia electrónica de barrido se obtuvo la morfología superficial de las piezas electrozincadas en la solución B con las diferentes condiciones de tiempo y densidad de corriente utilizadas. No se realizó preparación metalográfica para la superficie, simplemente se seleccionaron las zonas de interés a ser analizadas.

Matriz Nº 8, 9, 10 y 11

En la matriz 8, 9, 10 y 11 se varió la densidad de corriente (1, 2.5 y 5 A/dm²), el método de agitación (Ultrasonido y sin agitación) y la distancia ánodo-cátodo (1 y 2.5 cm), el tiempo de electrozincado en 30 min se mantuvo constantes con el fin de observar en esta ocasión los efectos de estas variables en las características superficiales del recubrimiento formado por el baño B el cual consiste en cloruros. En las Figuras 2.47, se presentan las micrografías superficiales de las muestras electrozincadas con las diferentes variables.

Se observa en la Figura 2.47, que el método empleado para agitar la solución afecta significativamente el crecimiento de los cristales de zinc, ya que como puede observarse en las morfologías presentan cristales grandes con crecimiento aleatorio. En la muestra sin agitación y 1 cm de distancia se observan cristales con morfología piramidal hexagonal. En la muestra con agitación ultrasónica y 1 cm de distancia se aprecian claramente los límites de los cristales. En la muestra con agitación ultrasónica y 2.5 cm de distancia se observan cristales más pequeños con formación aleatoria y disminución de límites de cristal en comparación con la muestra depositada a 1 cm de distancia. En los análisis EDS se observó la presencia de Zn en la superficie para las tres muestras.

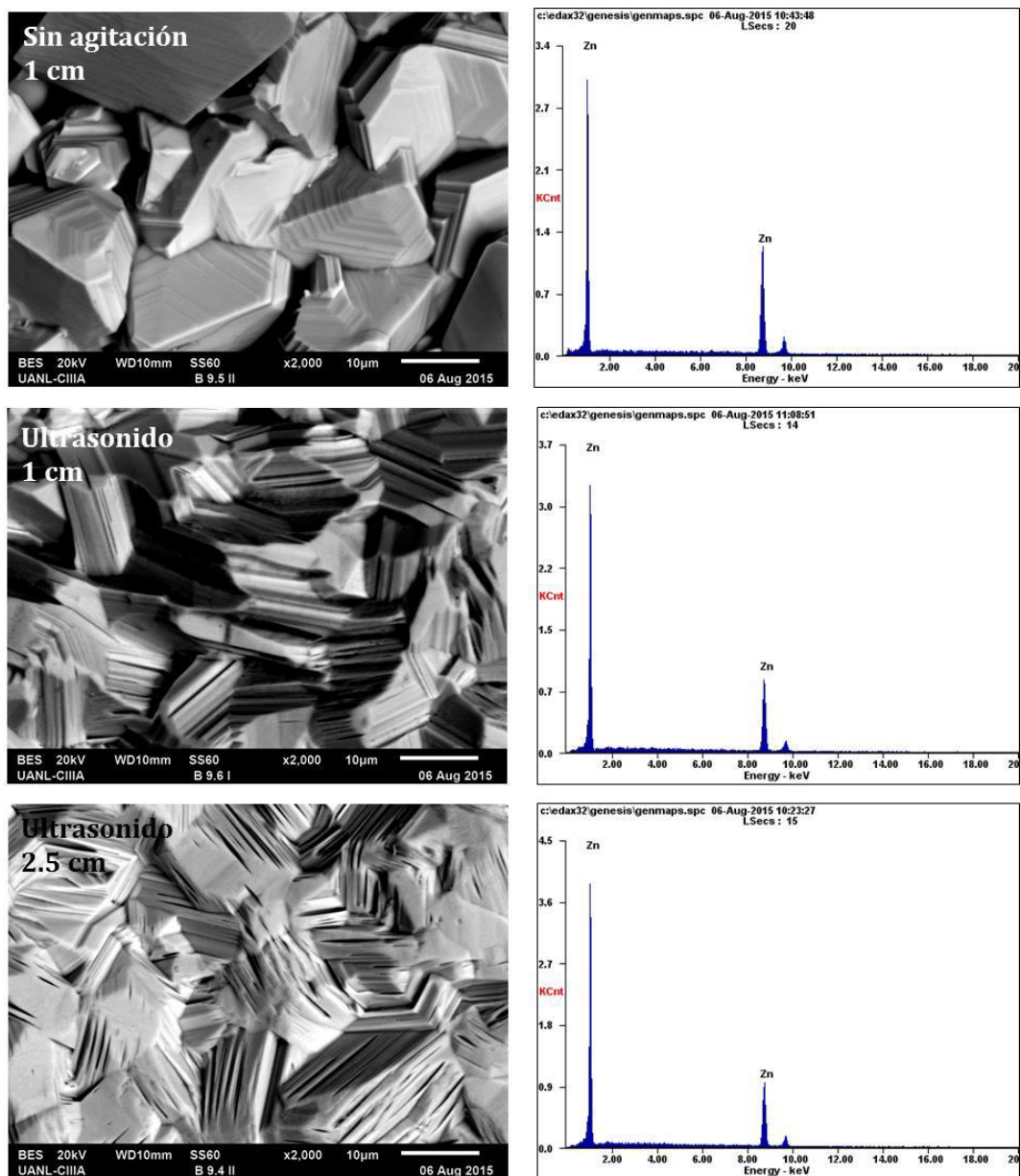


Figura 2.47. Microestructura superficial a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/dm² y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 1 y 2.5 cm.

Matriz N° 14

En esta matriz se ajustó el pH con HCl al 10%, la distancia ánodo-cátodo fue de 2.5 cm, tiempos de electrozincado de 15 min, la corriente empleada fue de 2.5 A/dm² y se varió la agitación utilizada durante todo el proceso. La muestra sin agitación presentó una morfología totalmente diferente a las obtenidas anteriormente en la solución A y B, la cual consiste en pequeños cristales aglomerados sin un crecimiento preferencial Figura 2.48. Este recubrimiento sin agitación presentó solo Zn en la superficie por análisis EDS. Cuando se utilizó la agitación con ultrasonido la pieza presentó amplias zonas sin recubrimiento, morfología similar a la presentada sin agitación. El análisis EDS de esta muestra reveló zonas sin recubrimiento las cuales se aprecian en el recuadro rojo, mientras que el recubrimiento para estas condiciones presentó solamente Zn.

Matriz N° 16

Se diseñó la matriz 16 con el objetivo de complementar los resultados de espesor en función del tiempo para diferentes densidades de corriente y así obtener los parámetros óptimos para realizar los electrozincados con los espesores requeridos por la empresa FISACERO. Los espesores requeridos por la empresa varían entre 3, 5 y 12 μm , de esta matriz solo se obtuvieron los espesores para completar las tablas, no se analizaron por microscopia electrónica de barrido superficial y transversal.

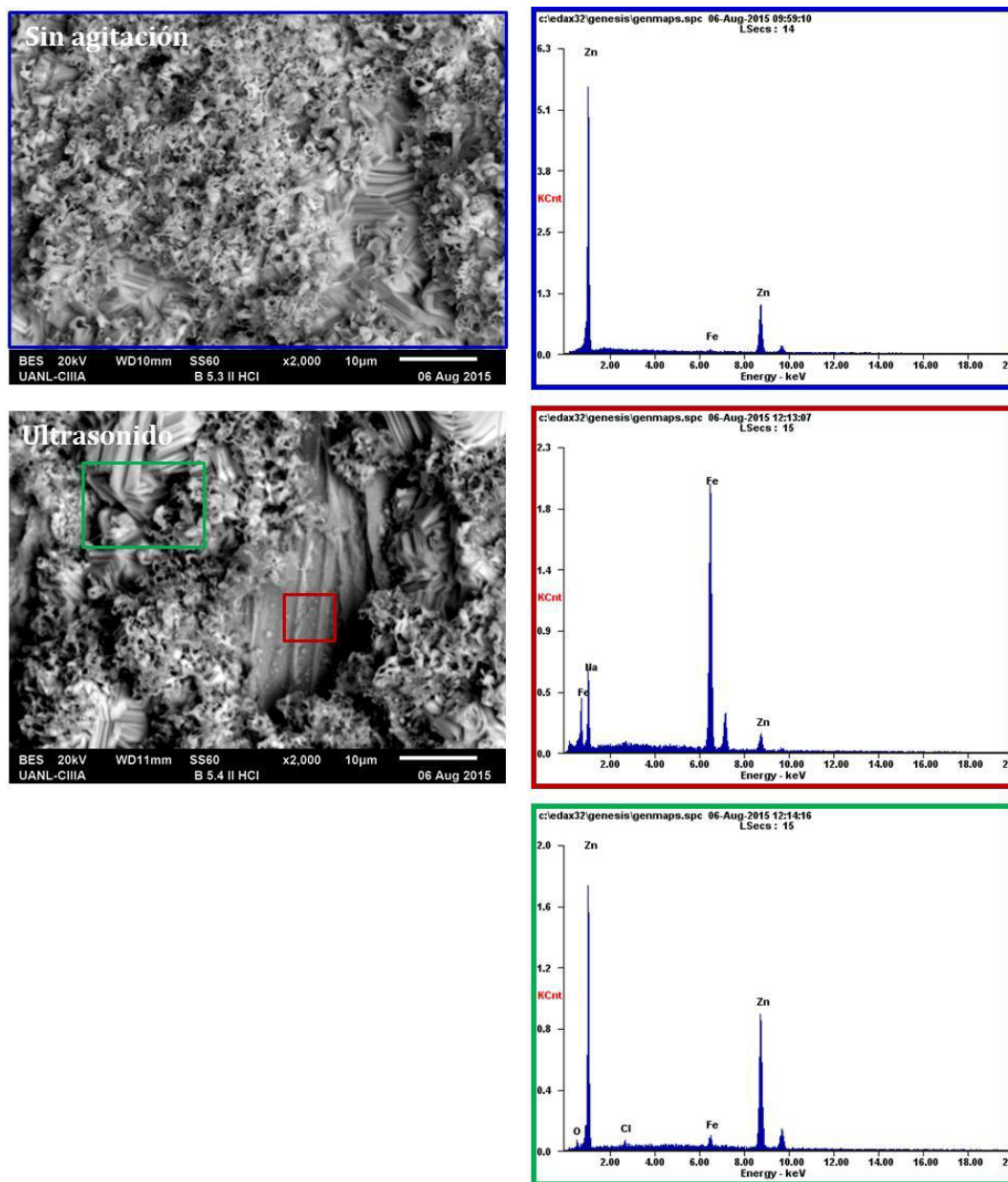


Figura 2.48. Microestructura superficial a 2000X aumentos con densidad de corriente de 2.5 A/dm^2 , tiempo de baño de 15 min, distancia ánodo-cátodo 2.5 cm.

Matriz N° 18

La matriz 18 se realizó con el objetivo de determinar cómo afecta un sistema de agitación por burbujeo dentro del baño B de electrozincado. Los parámetros utilizados para dicho propósito fueron densidad de corriente de 5 A/dm^2 , distancia ánodo-cátodo 8 cm, tiempo de depósito de 5, 10 y 15 min y burbujeo de aire en el interior del baño.

Se observa en la Figura 2.49 y 2.50 que el tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa el tiempo de electrozincado. El depósito realizado a 5 min muestra zonas sin recubrimiento, tamaño de cristal menor, homogéneo y crecimiento aleatorio. Los depósitos realizados a 10 y 15 min presentaron crecimiento de cristales aleatorio con gran cantidad de límites de cristal. Los análisis EDS confirman que las zonas sin recubrimiento del depósito realizado a 5 min es Fe. En los depósitos realizados a 10 y 15 min solo se encontró zinc en la superficie sin presentar zonas sin recubrimiento.

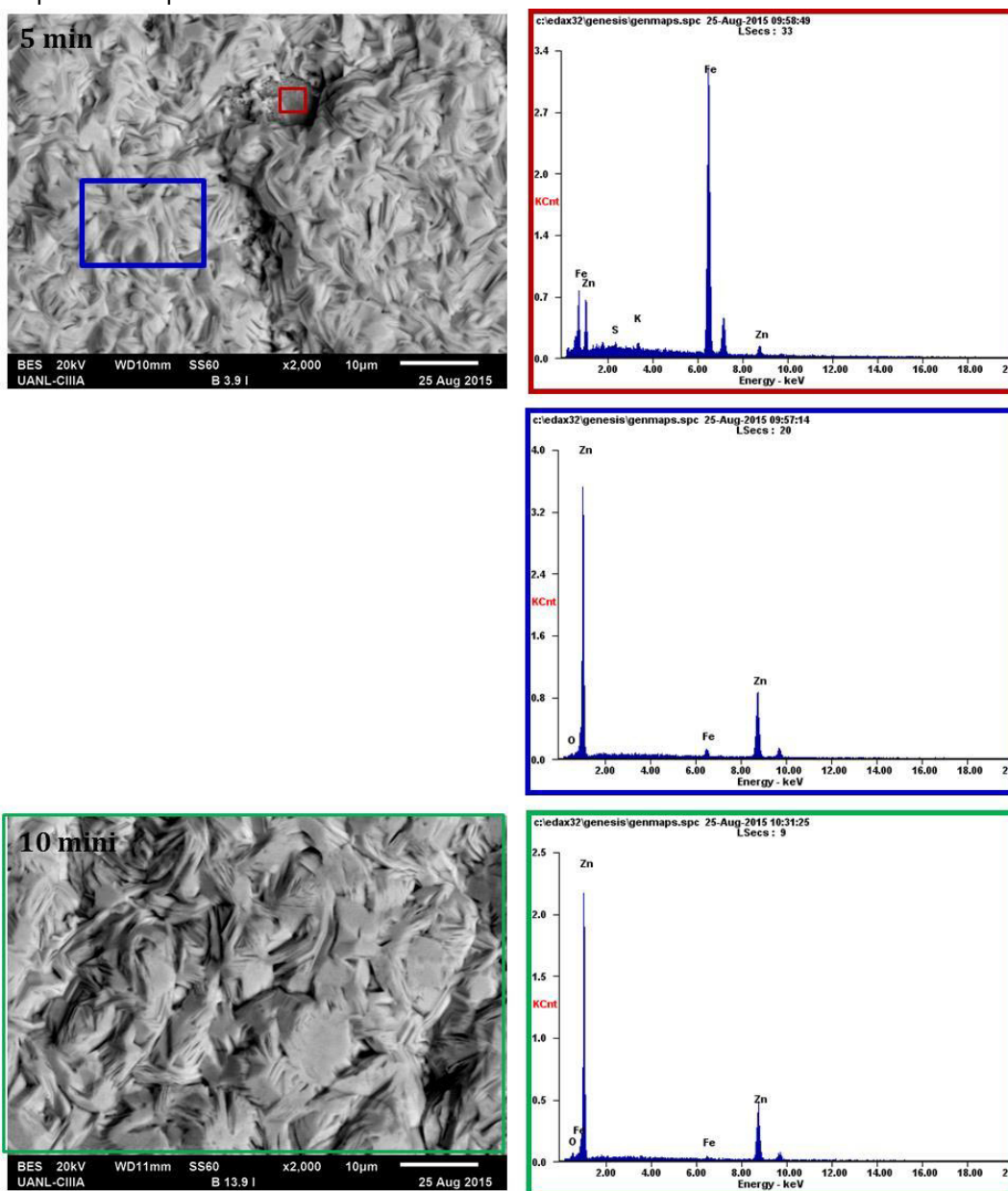


Figura 2.49. Microestructura superficial a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/dm², distancia ánodo-cátodo de 8 cm, tiempo de baño de 5 y 10 min y agitación por burbujeo de aire.

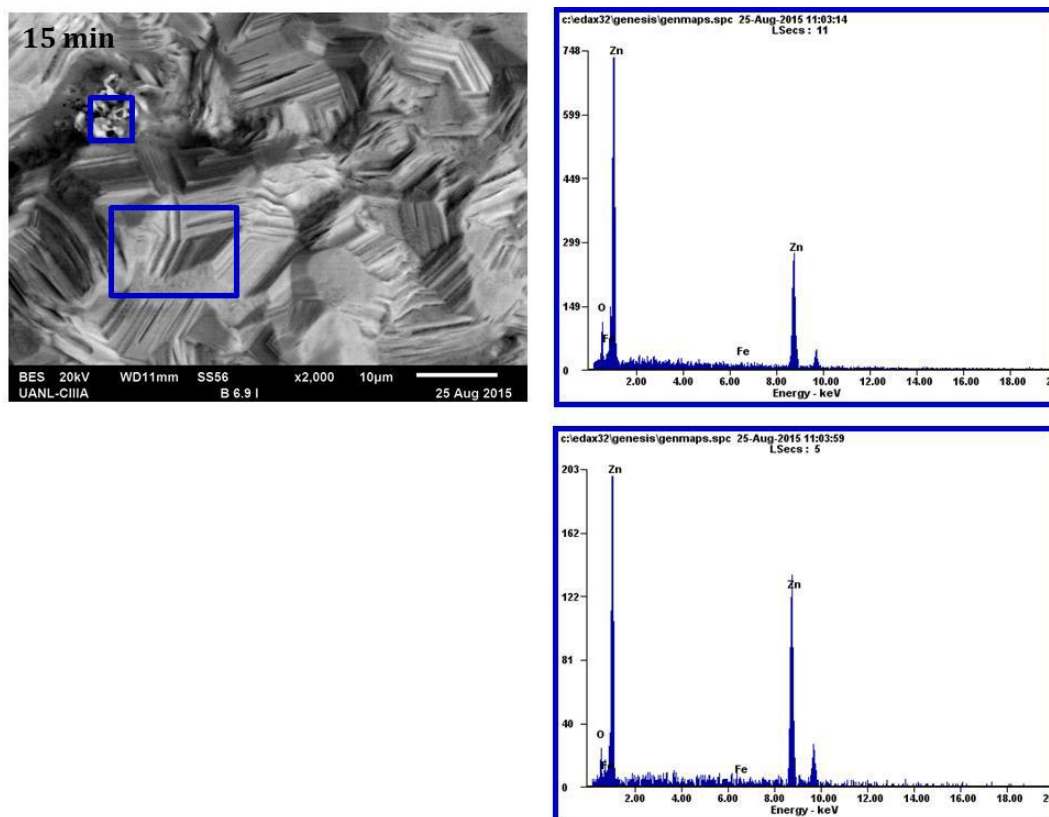


Figura 2.50. Microestructura superficial a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/dm², distancia ánodo-cátodo de 8 cm, tiempo de baño de 15 min y agitación por burbujeo de aire.

Matriz N° 19 (Nuevos espesores)

Debido a las necesidades de la empresa FISACERO de aplicar recubrimientos de zinc con espesores menores a 3 µm se diseñó la matriz 19 con la solución electrolítica B, en la cual se varió el tiempo de deposición de 1, 3 y 5 min, la densidad de corriente utilizada fue de 5 y 9 A/dm², dejando algunos parámetros fijos como son burbujeo con aire y distancia ánodo-cátodo de 8 cm.

La Figura 2.51, presenta las morfologías superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm² en el baño B. El tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa el tiempo de deposición, los cristales son homogéneos en los tres tiempos utilizados, para los tiempos de 3 y 5 min se observaron cristales hexagonales de tamaños diversos y se presentó crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En los tres tiempos de depósito se observan zonas sin recubrimiento. Los análisis EDS de la superficie presentaron Zn y Fe para los tiempos de depósito de 1, 3 y 5 min.

En la Figura 2.52, se presentan las imágenes superficiales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm² en el baño B. Se puede ver que el tamaño de cristal de zinc, aumenta conforme se incrementa el tiempo de

deposición, los cristales son homogéneos en los tres tiempos y presentaron crecimiento aleatorio en todos los tiempos de electrozincado. En el depósito realizado a 3 min se observan dos tipos de morfologías. Sin embargo, esta segunda morfología presenta una mayor cantidad de poros. Los EDS de la superficie presentaron zinc en toda la superficie de la muestra, no se observaron zonas sin recubrimiento con la densidad de corriente de 9 A/dm².

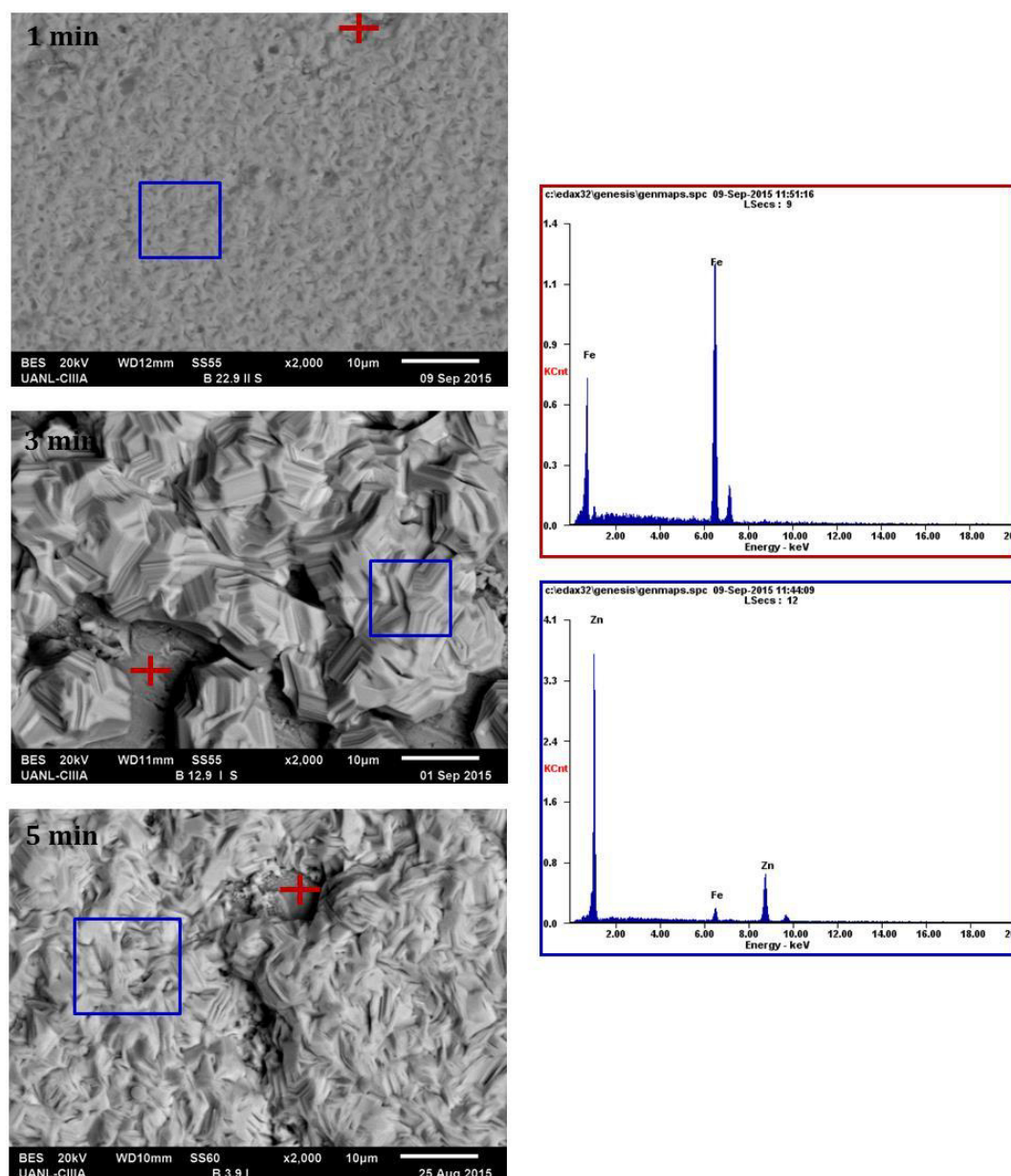


Figura 2.51. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm² y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.

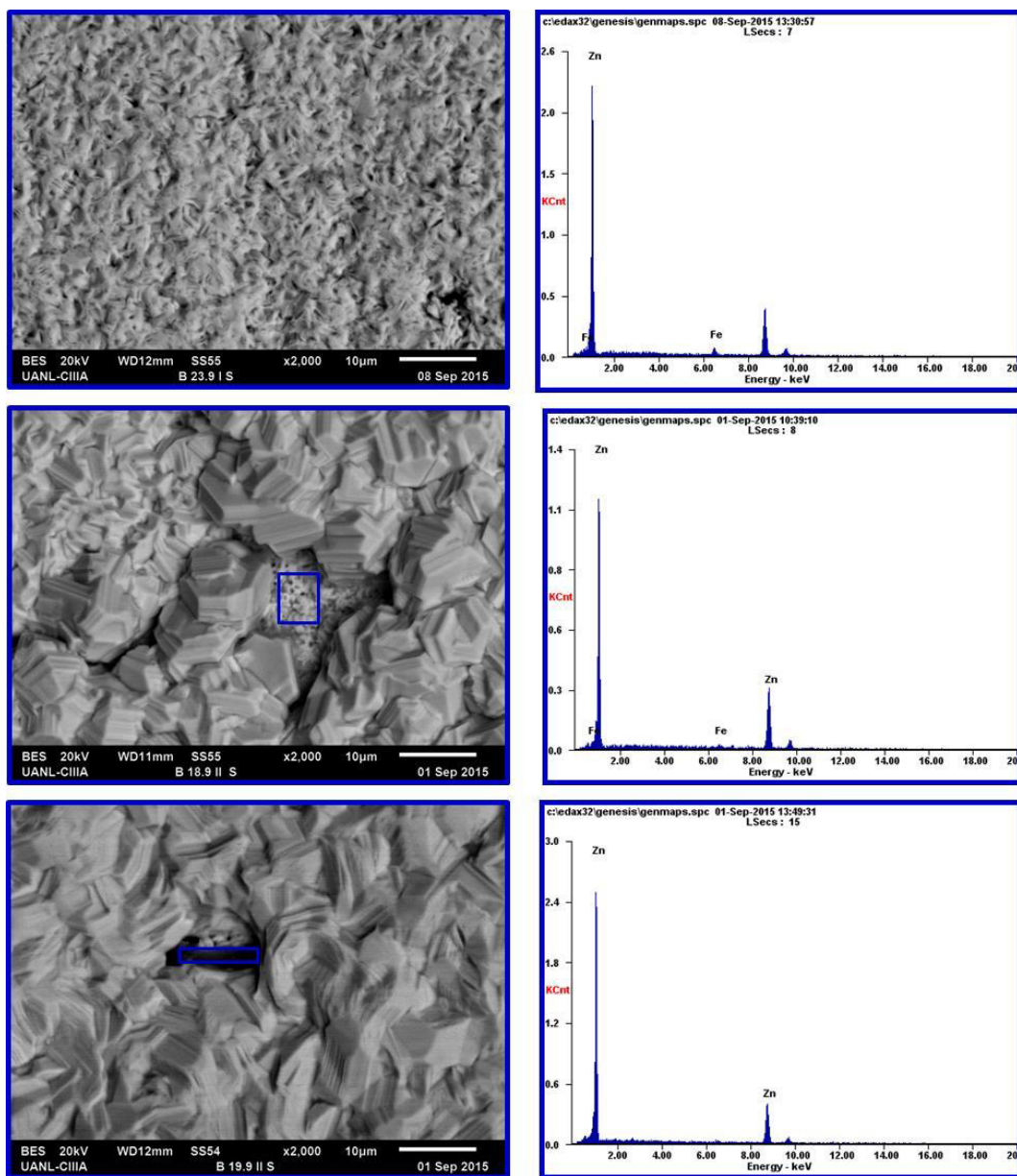


Figura 2.52. Microestructura superficial a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm^2 y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.

Microscopia Transversal (MEB)

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía, para poder analizar el espesor y la morfología transversal presentada por los recubrimientos electrozincados mediante la observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en la solución B. La preparación metalográfica consistió en desbastar con los diferentes abrasivos de carburo de silicio, para después pulir las muestras con pasta de diamante, y así, poder revelar la microestructura y observar el material en sección transversal.

En esta sección para la solución B solo se presentan, las imágenes transversales de las muestras analizadas en sección superficial con el fin de comparar las características mostradas por los recubrimientos con las diferentes variables utilizadas.

Matriz N° 8 y 9

Para estas matrices no se realizaron análisis por microscopia electrónica de barrido en todas las muestras fabricadas. Por tal motivo solo se analizaron en sección transversal las muestras fabricadas con las siguientes condiciones: densidad de corriente de 5 A/dm^2 , distancia ánodo-cátodo 2.5 cm, tiempo de electrozincado 30 min y se varió el tipo de agitación de ultrasonido y sin agitación. Las imágenes de estas condiciones se presentan en la Figura 2.53. Se observa en ambas muestras que presentan agrietamientos y algunos de ellos se presentan de manera interconectada. En el análisis EDS se observa la presencia de elementos como el Zn, Cl, S y O los cuales provienen del baño, ya que la composición del mismo en su mayoría son cloruros.

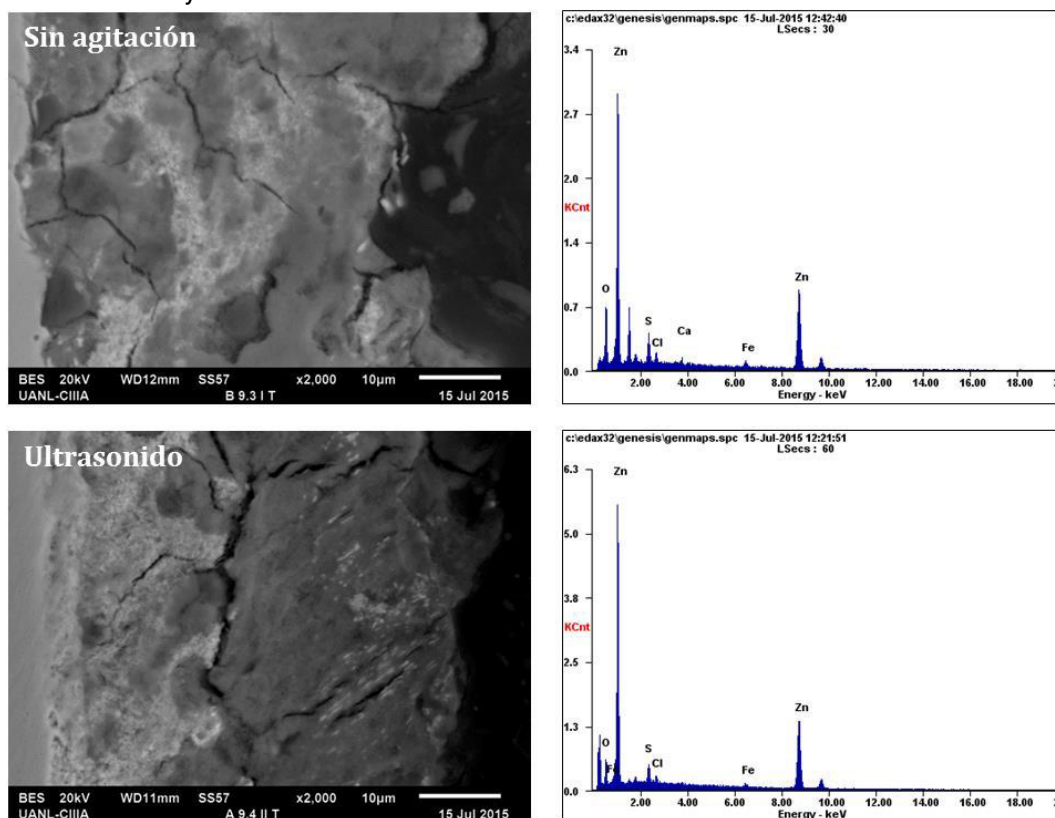


Figura 2.53. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/dm^2 y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 2.5 cm.

Matriz N° 10 y 11

En la Figura 2.54, se varió el método de agitación (Ultrasonido y sin agitación), la densidad de corriente se mantuvo en 5 A/dm^2 , la distancia ánodo-cátodo fue de 1 cm y el tiempo de electrozincado de 30 min se mantuvo constante, con el fin de observar en esta ocasión los efectos de esta variables en las características transversales del recubrimiento. Se observa en la figura que ambos recubrimientos son porosos y tiene la presencia de cristales hexagonales como los observados en la sección superficial. En ambas muestras se detectó en los EDS la presencia de Zn, Cl, S y O.

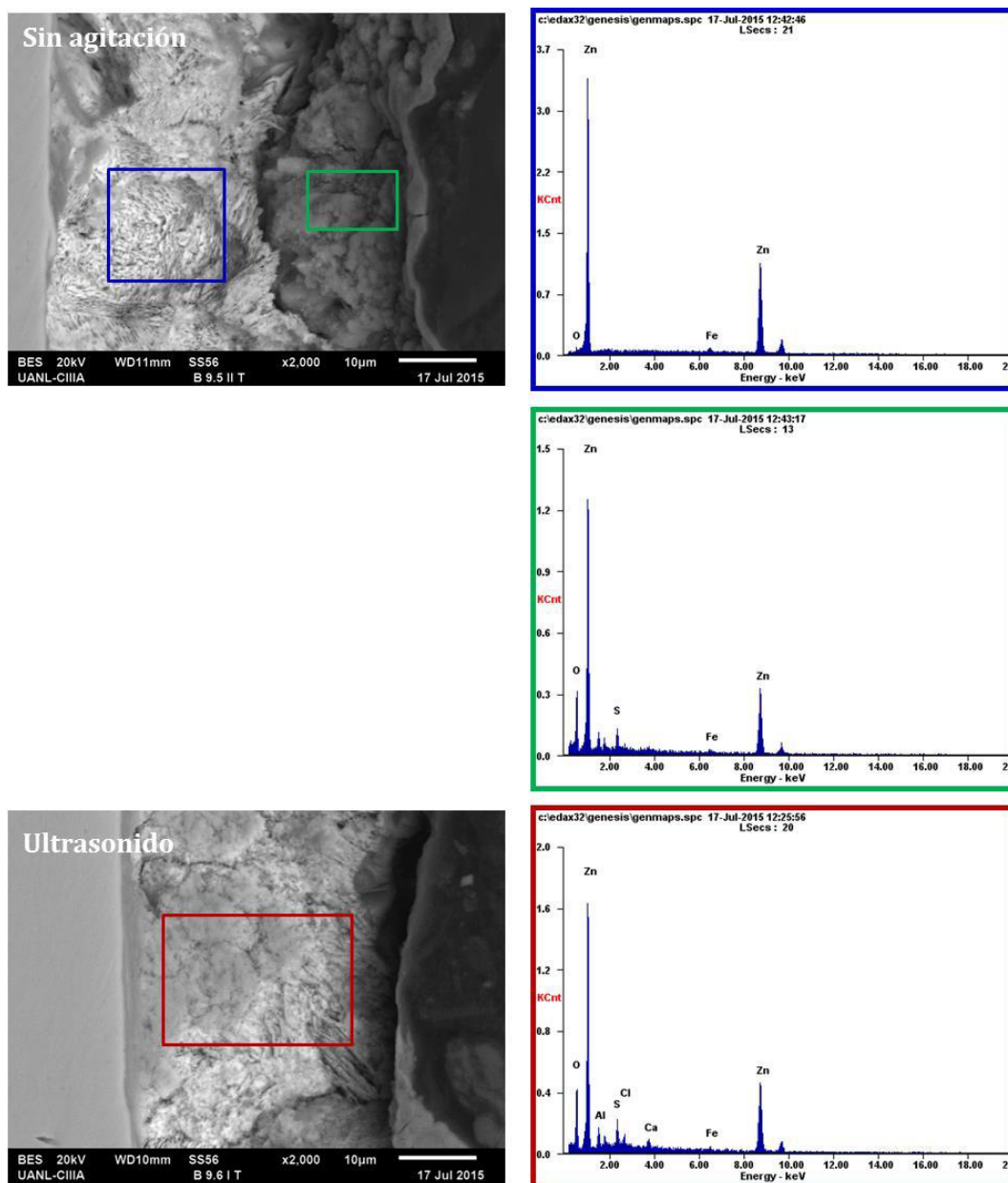


Figura 2.54. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/ dm² y 30 min de tiempo de baño, distancia ánodo-cátodo 1 cm.

Matriz N° 18

Los parámetros utilizados para la matriz 18 fueron densidad de corriente de 5 A/dm², distancia ánodo-cátodo de 8 cm, tiempo de electrozincado de 5,10 y 15 min y agitación por burbujeo con aire en el interior del baño. Se observa en la Figura 2.55, que el electrozincado realizado durante 5 min es más compacto, sin embargo presenta agrietamientos que va hasta el sustrato. Para los electrozincados realizados a 10 y 15 min se observa que son porosos, sin embargo no presentaron agrietamiento.

El análisis EDS de estos recubrimientos evidencio la presencia de Zn, Cl, S y O en la sección transversal de los tres recubrimiento cuando se varia el tiempo de depósito de 5, 10 y 15 min.

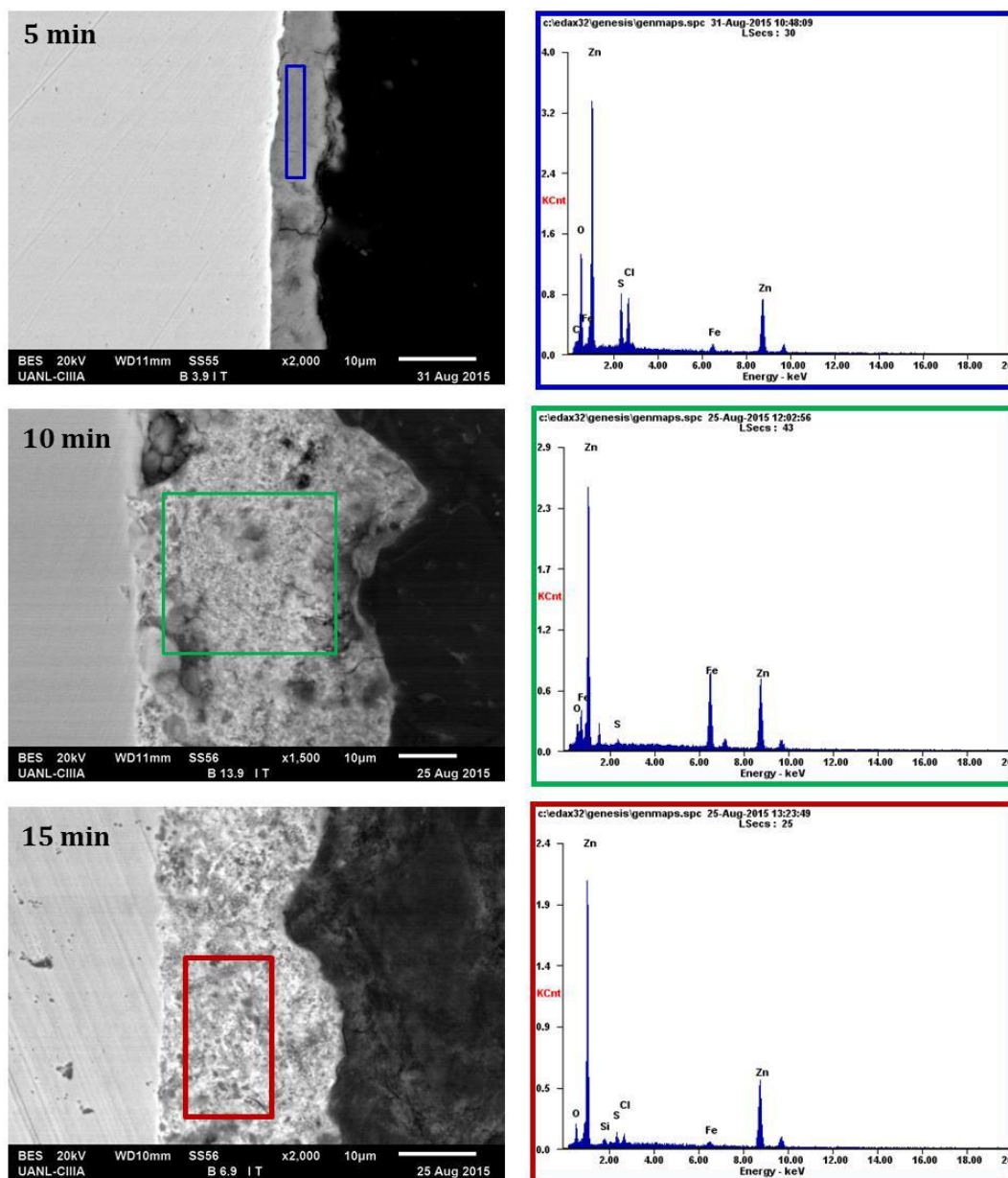


Figura 2.55. Microestructura transversal a 2000X aumentos con densidad de corriente de 5 A/dm², distancia ánodo-cátodo de 8 cm, tiempo de baño de 5, 10 y 15 min y agitación por burbujeo de aire.

Matriz N° 19 (Nuevos espesores)

Esta matriz se diseñó para ambas soluciones debido a los requerimientos de la empresa FISACERO de trabajar con espesores no mayores a 3 μm . Las matrices que se trabajaron anteriormente presentaron espesores superiores a este valor. En la Figura 2.56, se presentan las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 5 A/dm² en el baño B.

Los recubrimientos depositados a 1 y 5 min presentan una morfología compacta sin la presencia de poros y grietas y con buena adherencia al sustrato. Mientras que en la muestra depositada durante 3 min se observan poros, agrietamiento y falta de recubrimiento. Hay que recordar que en estas muestras se observaban zonas sin recubrimiento de manera

superficial y esto se comprueba en la sección transversal. El análisis EDS presento Zn, Cl, S y O en la zona del recubrimiento.

La Figura 2.57, presenta las imágenes transversales de los electrozincados realizados a los tiempos de 1, 3 y 5 min con densidad de corriente de 9 A/dm^2 . Los recubrimientos depositados a 3 y 5 min presentaron agrietamientos los cuales llegan hasta el sustrato, se aprecia también desprendimiento del recubrimiento. En el depósito realizado a 1 min se observa que es compacto y sin la presencia de grietas. Se evidencia el incremento del espesor en función del tiempo de depósito. Los análisis EDS de la sección transversal de los recubrimientos depositados en estas condiciones presenta Zn, Cl, S y O.

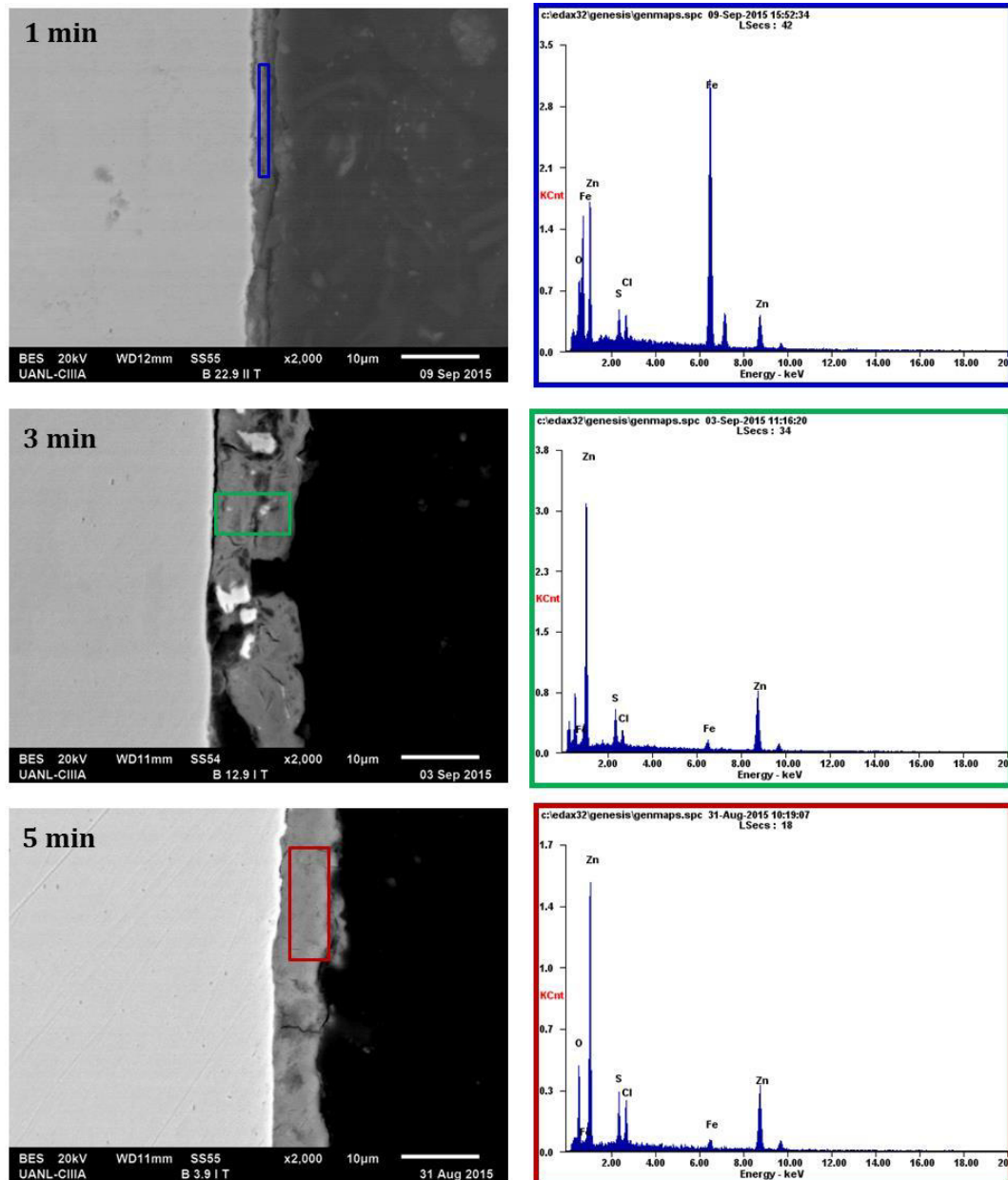


Figura 2.56. Microestructura transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 5 A/dm^2 y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.

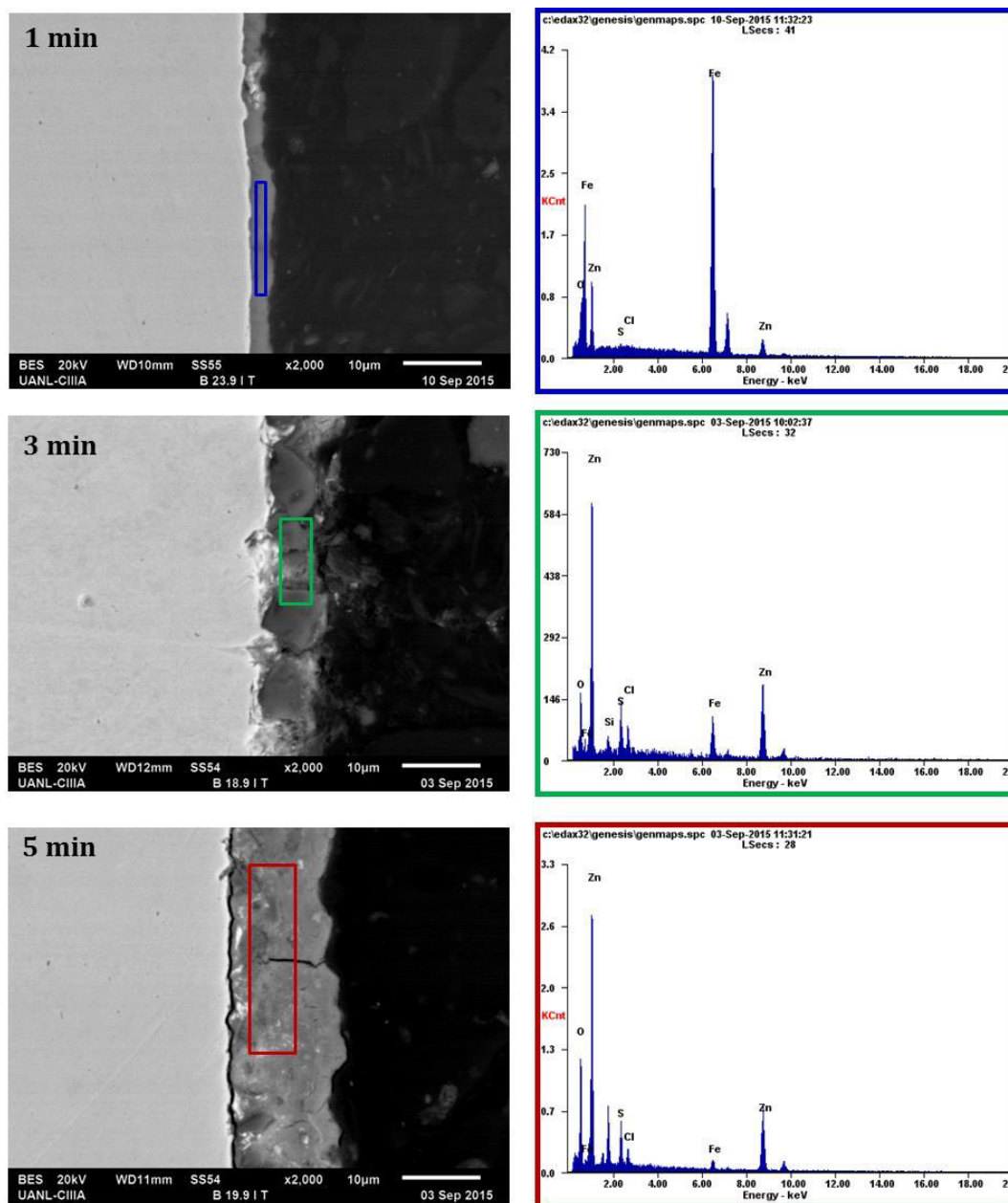


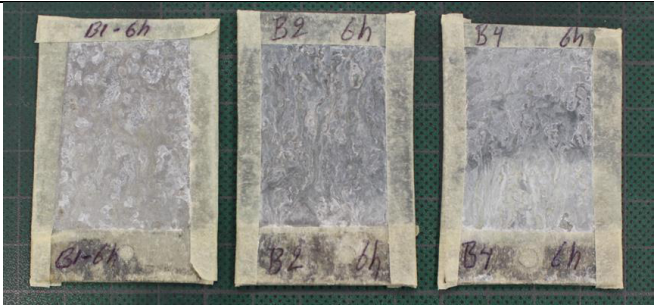






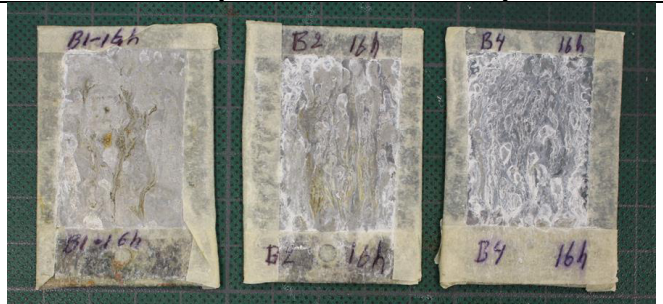
Figura 2.57. Microestructura transversal a 2000X aumentos de placa electrozincada con densidad de corriente de 9 A/dm² y tiempo de baño de 1, 3 y 5 min.





Apéndice E

Cámara de Niebla Salina

Solución B

Nº de Muestra / tiempo	B1 / 1 min	B2 / 1 min	B4 / 3 min
2 horas			
Observación:	Para una exposición de 2 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de óxido blanco.		
4 horas			
Observación:	Para una exposición de 4 horas se observa la formación en zonas de óxido blanco.		
6 horas			
Observación:	Para una exposición de 6 horas se observa la formación en mayor proporción de óxido blanco, principalmente en la de B1 Y B2.		
8 horas			
Observación:	Para una exposición de 8 horas se observa el óxido blanco y zonas donde se ve el material base		

10 horas		
Observación:	Para una exposición de 10 horas se observa el óxido blanco en todas las muestras.	
12 horas		
Observación:	Para una exposición de 12 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de coloración amarilla, donde se presentara el óxido rojo en las muestras de un minuto.	
14 horas		
Observación:	Para una exposición de 14 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de óxido rojo, en la muestra de B1 y B2.	
16 horas		
Observación:	Para una exposición de 16 horas se puede ver el óxido rojo formado en las muestras de 1 min y oxido blanco en la muestra B4.	

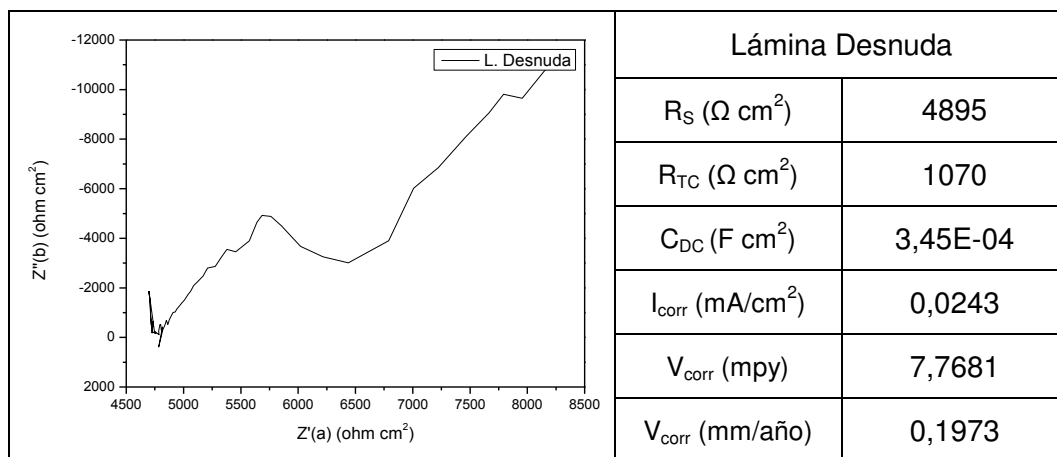
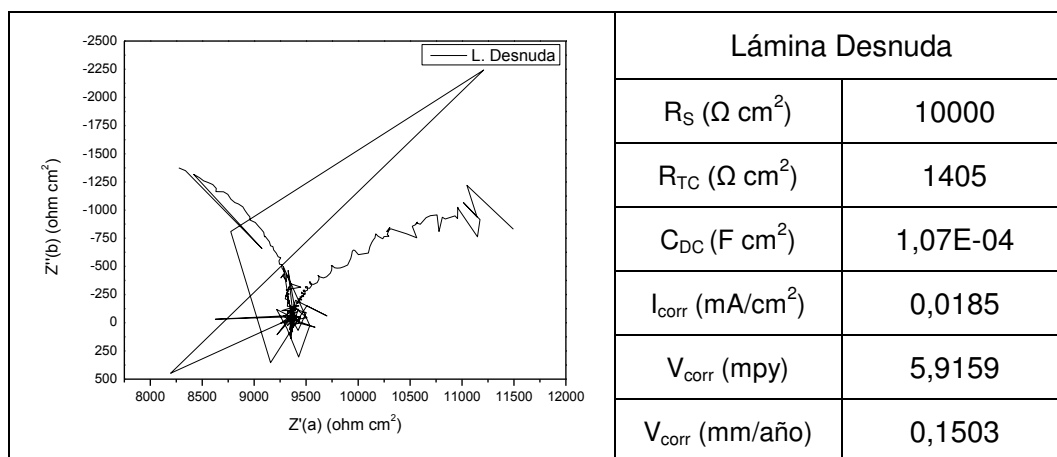
18 horas	
Observación:	Para una exposición de 18 horas se observa el óxido blanco en la muestra de 3 min y óxido rojo en las muestras de 1 min con zonas sin recubrimiento.
20 horas	
Observación:	Para una exposición de 20 horas el óxido rojo se propaga en casi toda la muestra pero sin presentarse en la de 3 min.
22 horas	
Observación:	Para una exposición de 22 horas se observa la formación inicial de pequeñas zonas de coloración amarillentas de óxido rojo en la muestra de 3 min.
24 horas	
Observación:	Para una exposición de 24 horas puede ver el deterioro de las muestras de 1 min con la formación de óxido rojo, pero en la de 3 min solo se presentó el óxido blanco.

Apéndice F

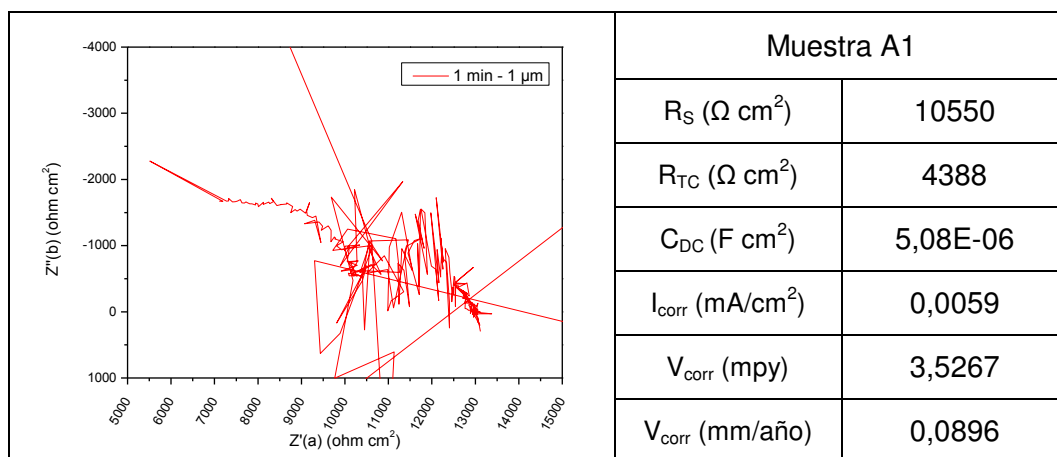
Pruebas Electroquímicas

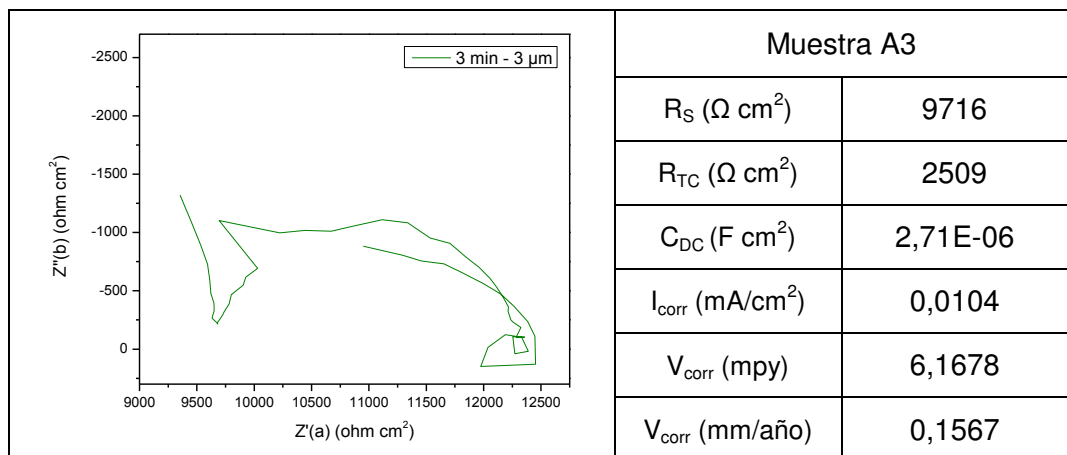
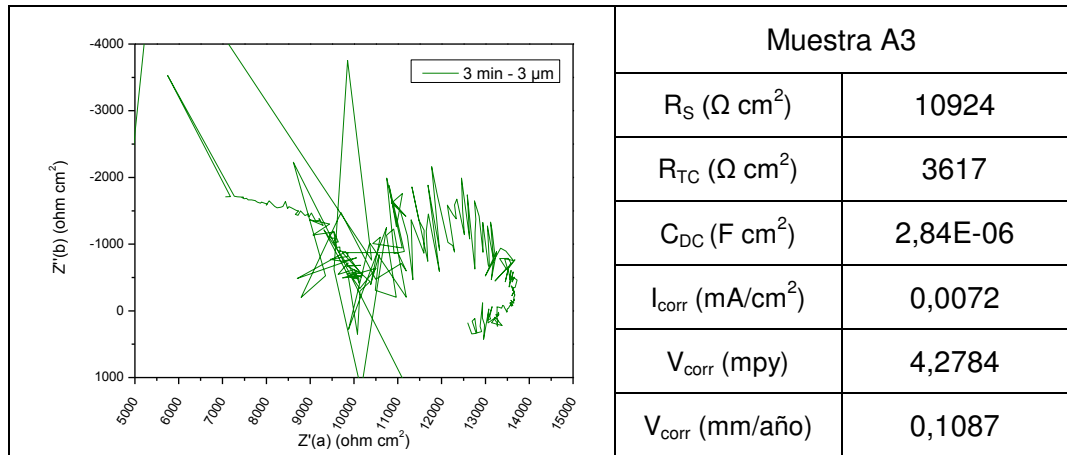
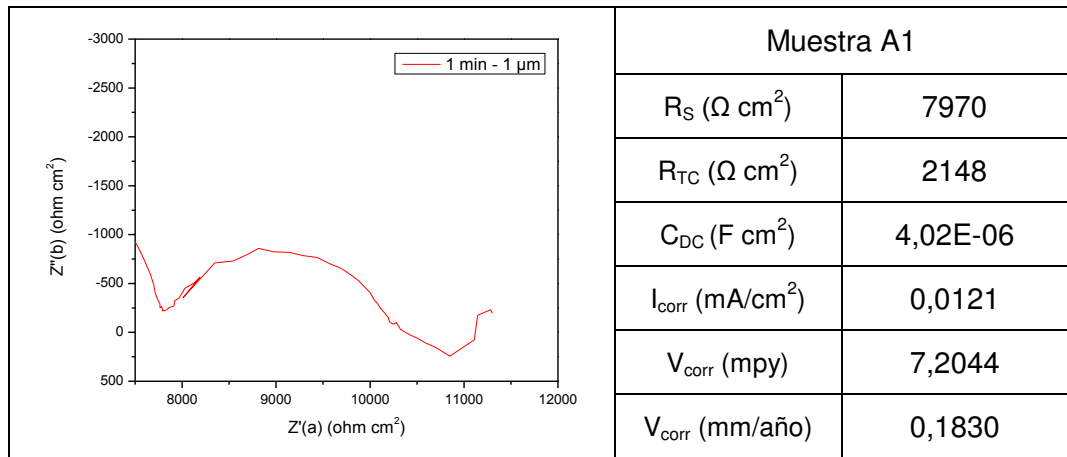
Solución de H₂O (EIE)

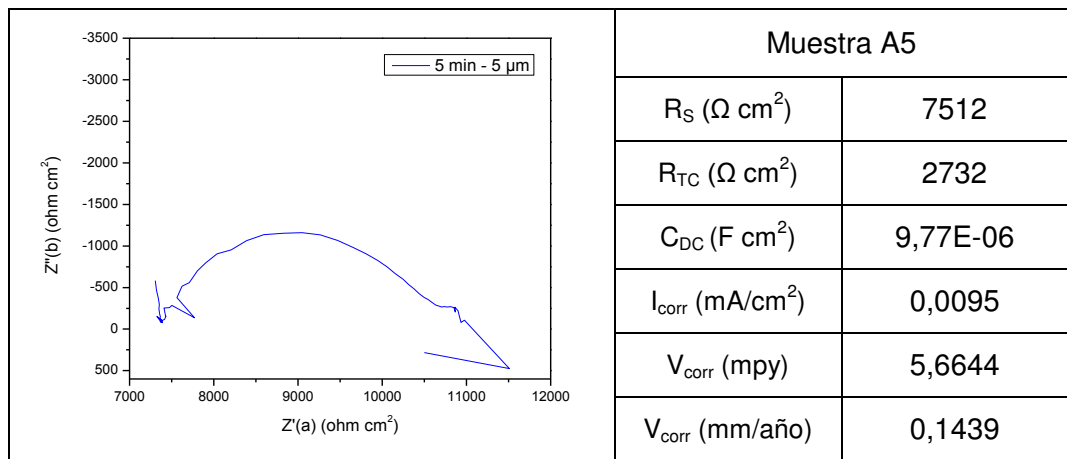
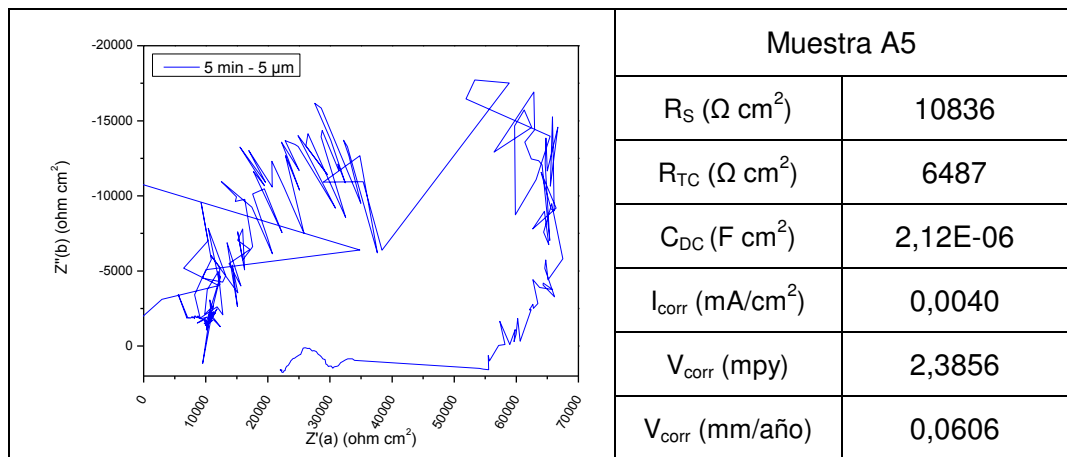
Lámina Desnuda (1018)



Muestras A

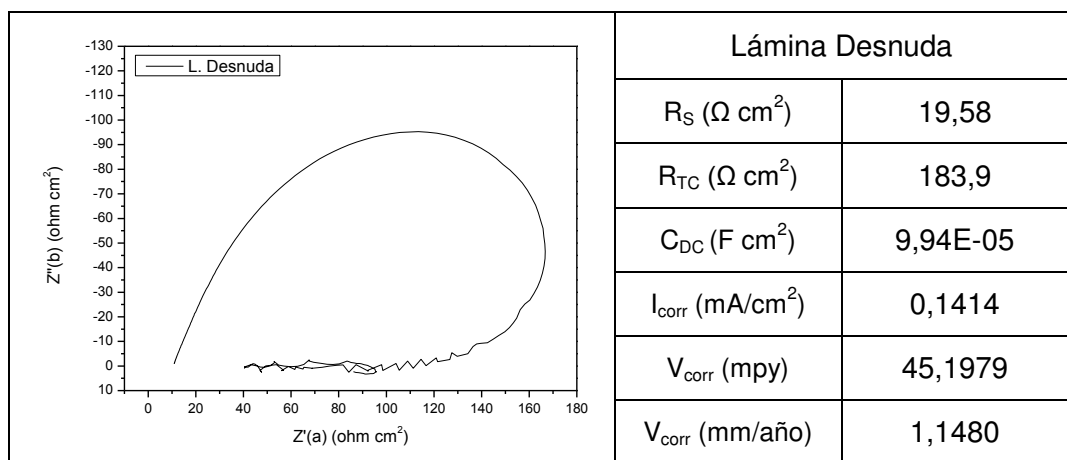


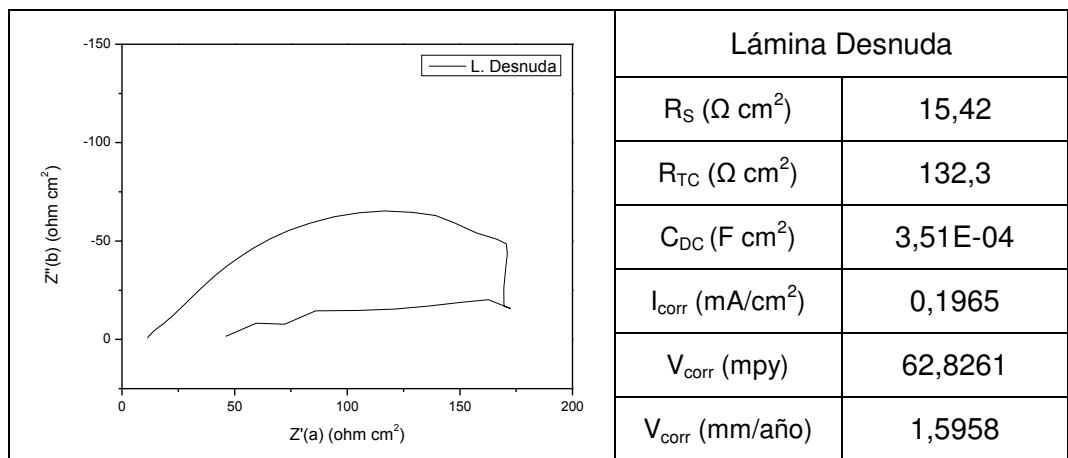




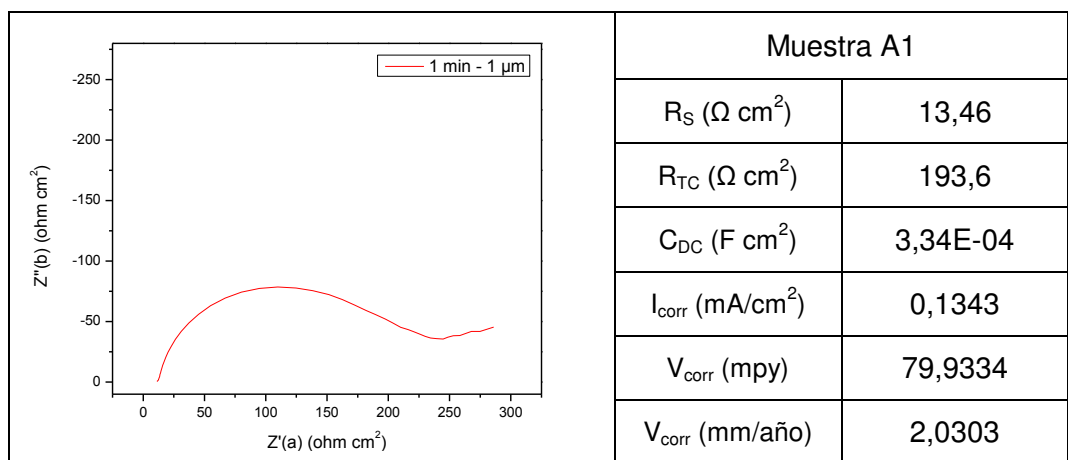
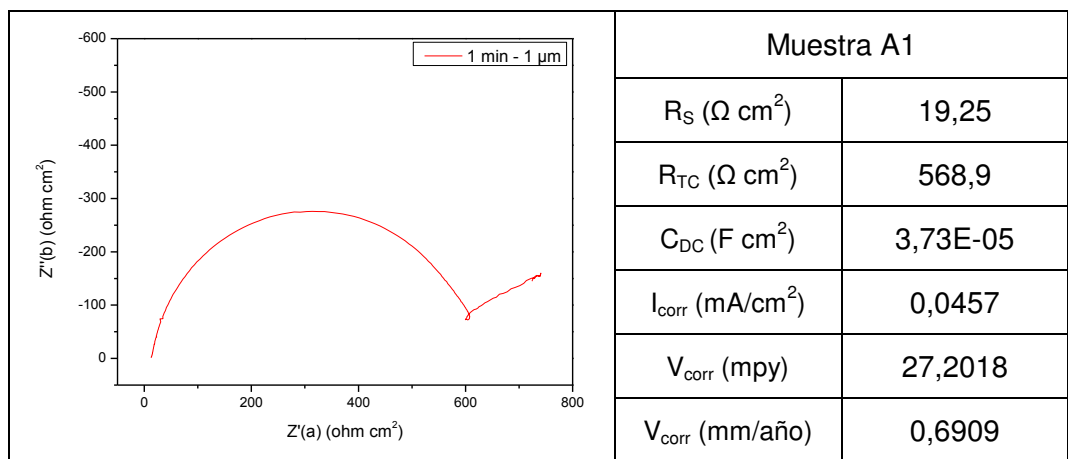
Solución de NaCl 5% (EIE)

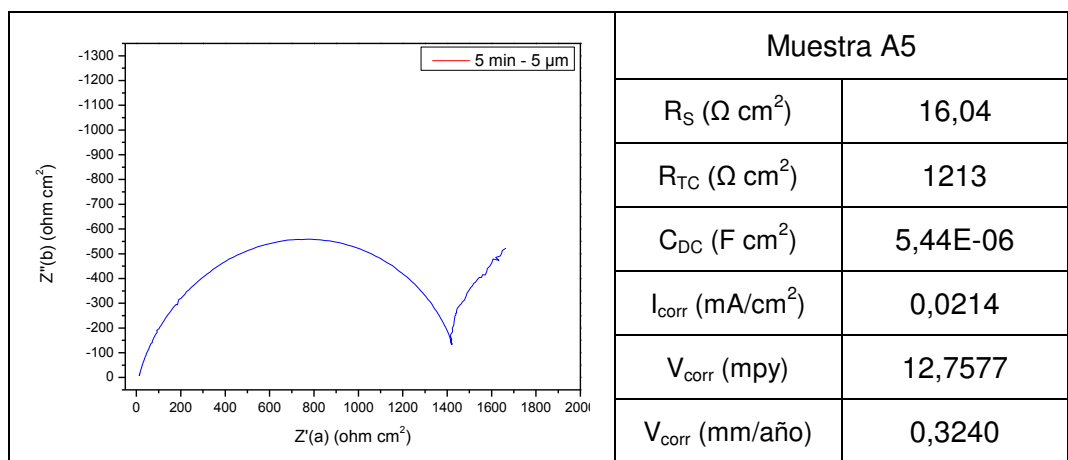
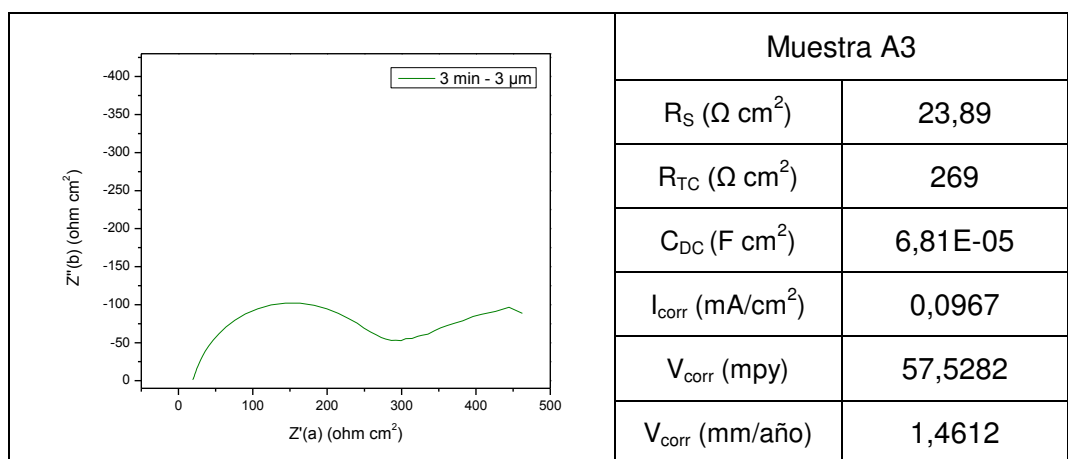
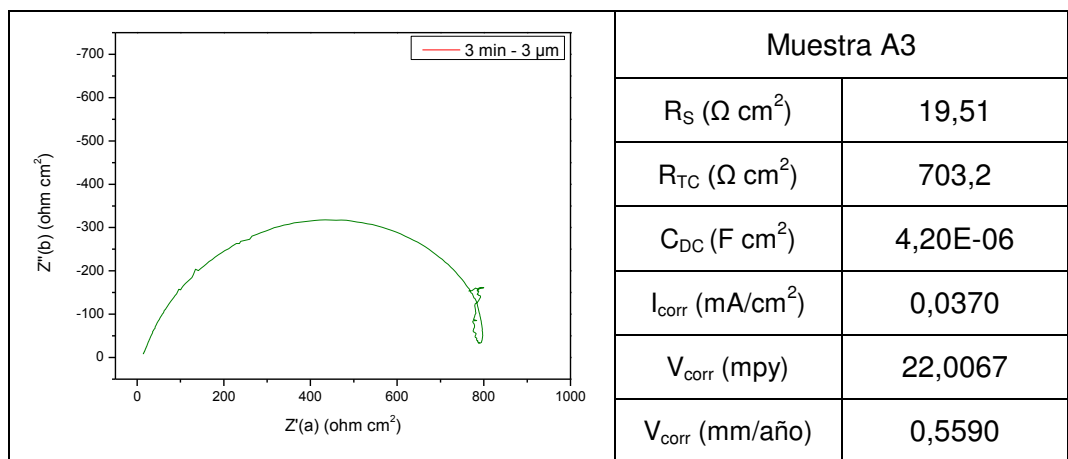
Lámina Desnuda (1018)

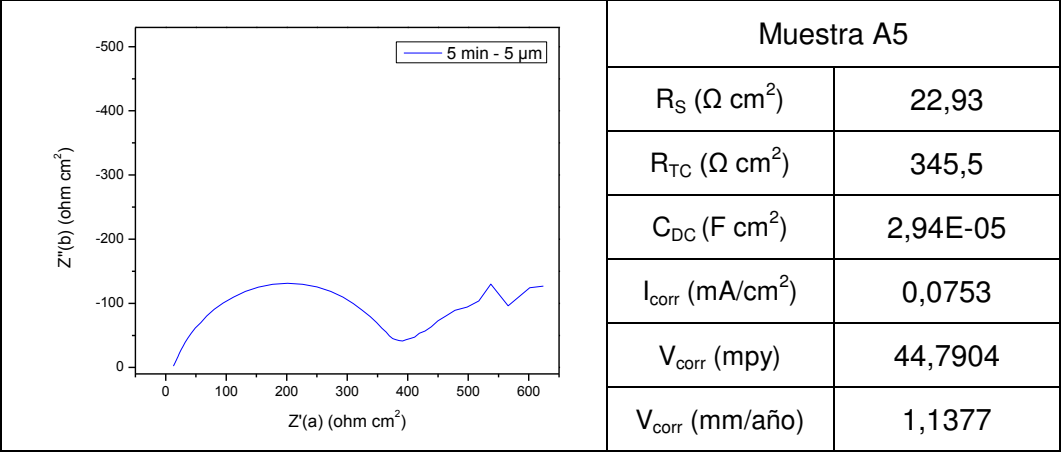




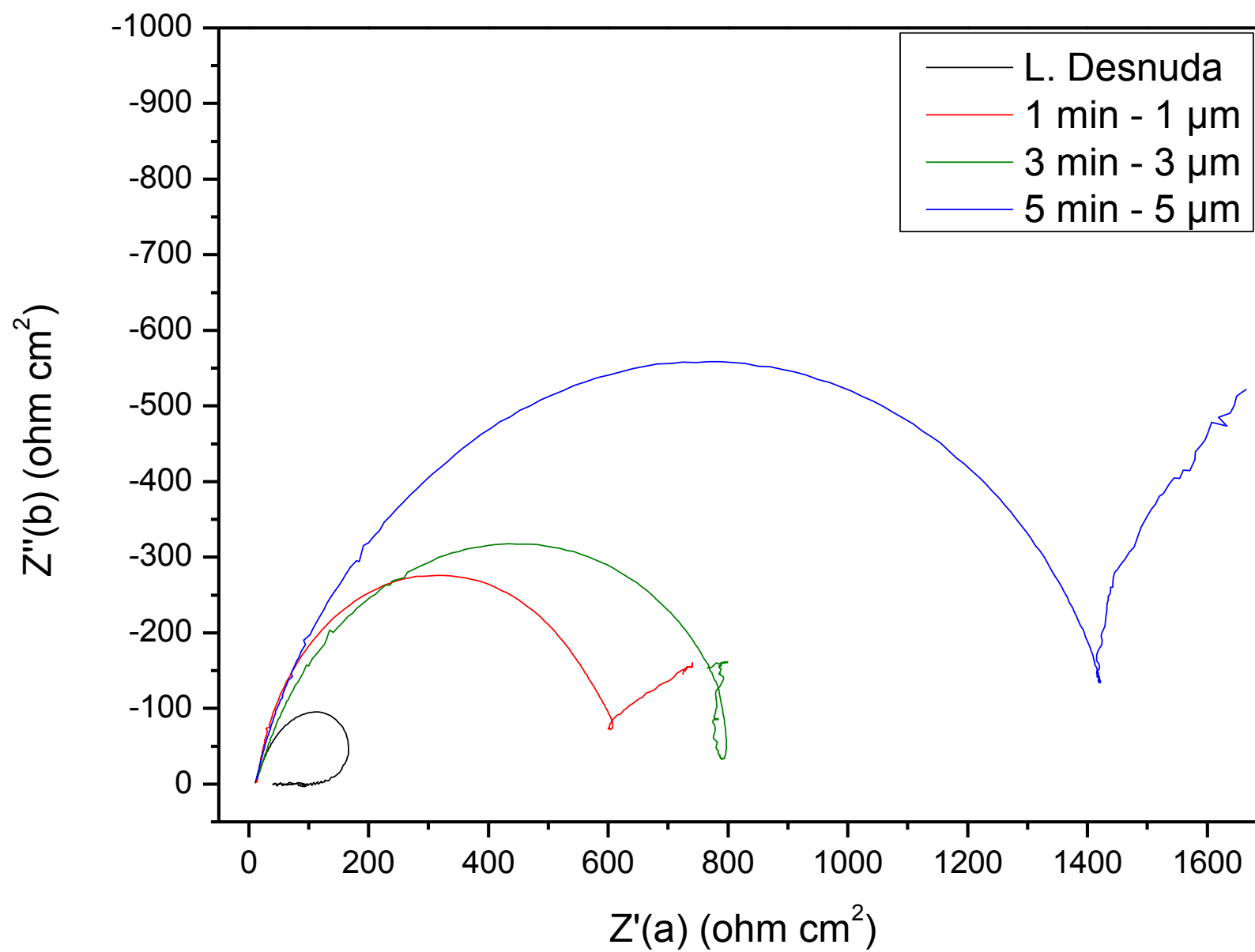
Muestras A



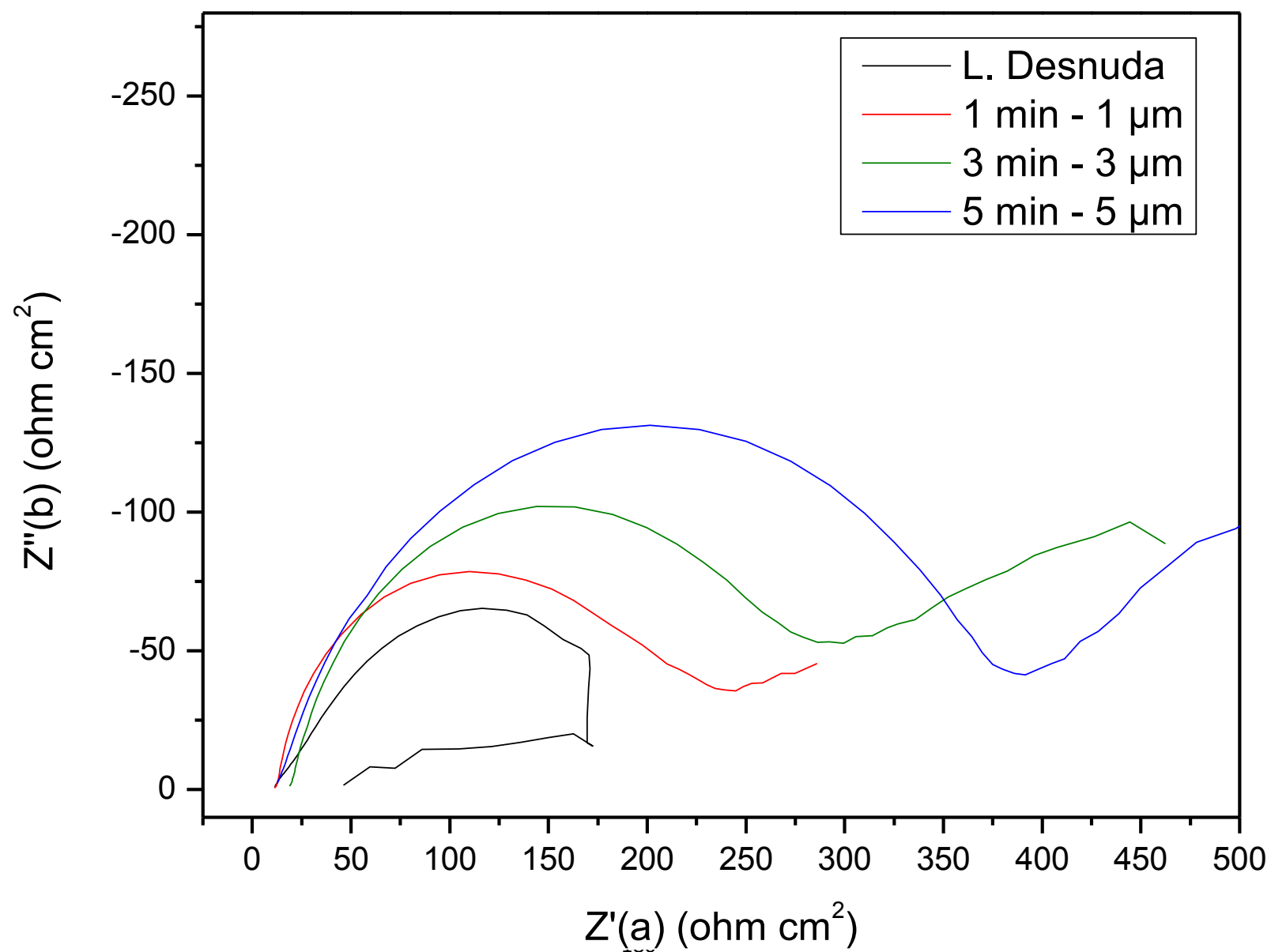




Comparación de Muestras A en solución de NaCl 5% (EIE)

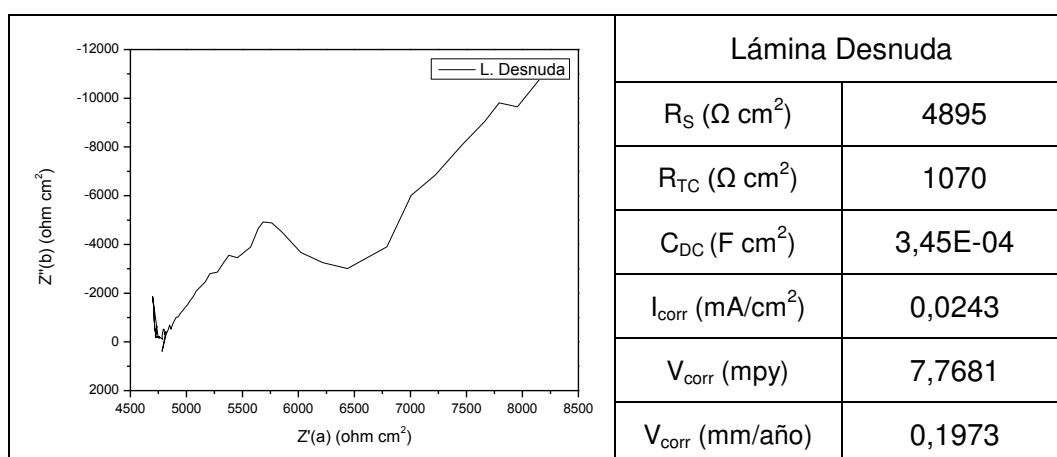
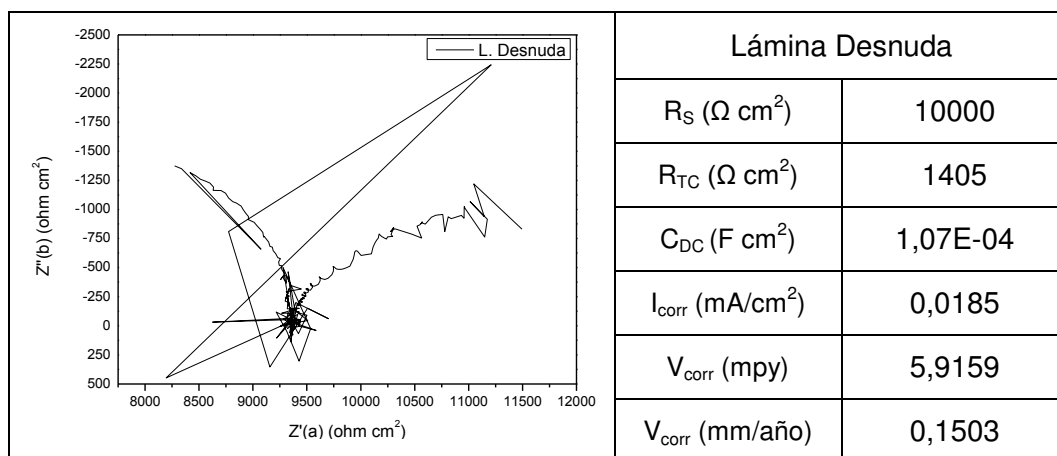


Comparación de Muestras A en solución de NaCl 5% (EIE)

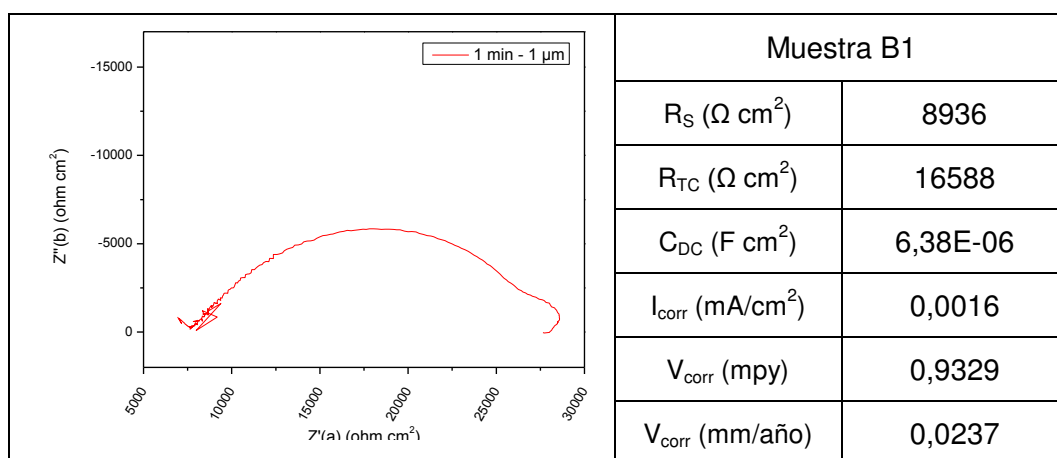


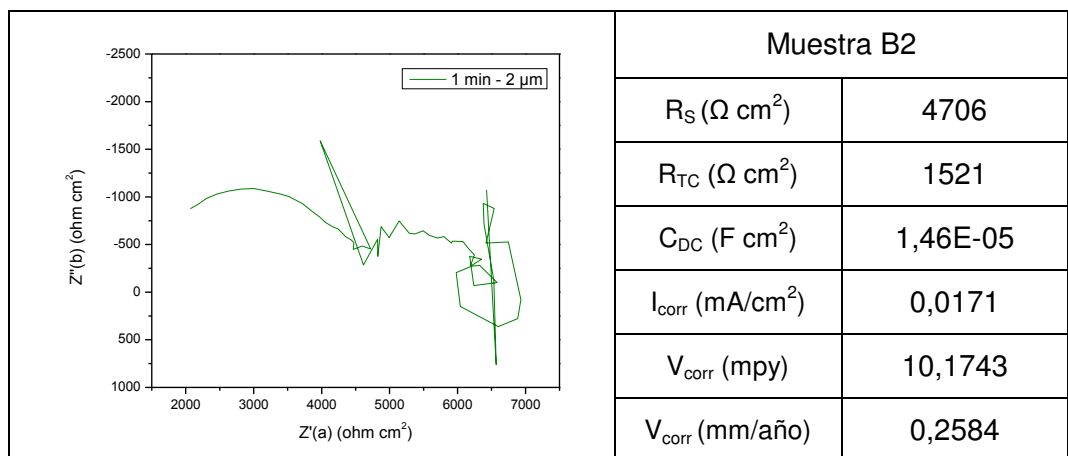
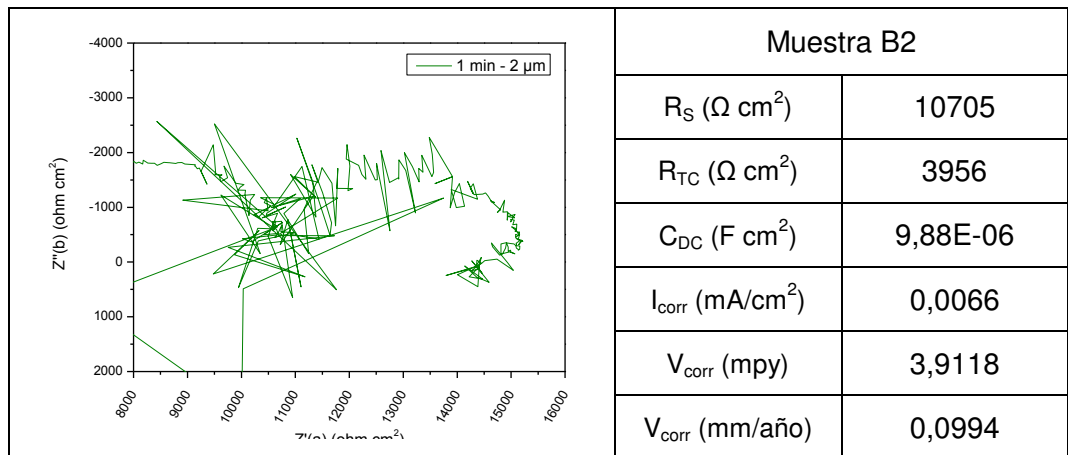
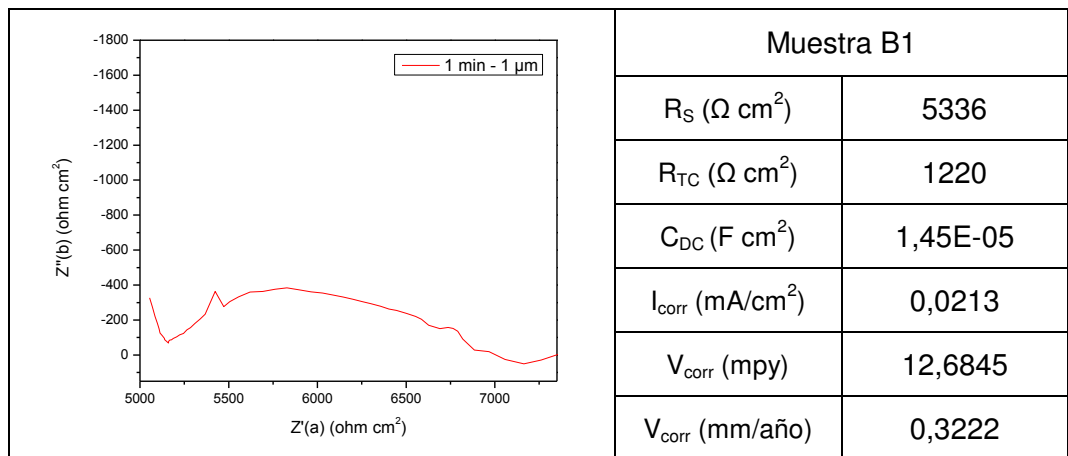
Solución H₂O (EIE)

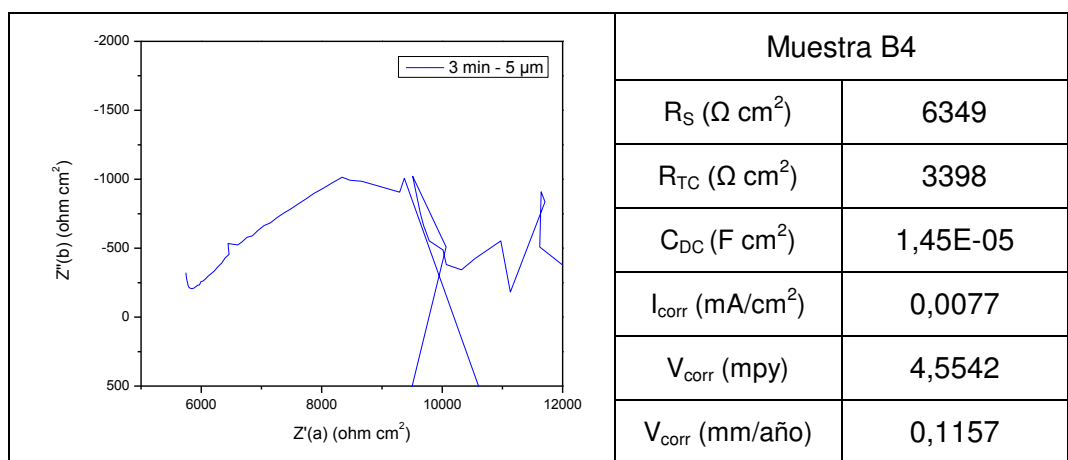
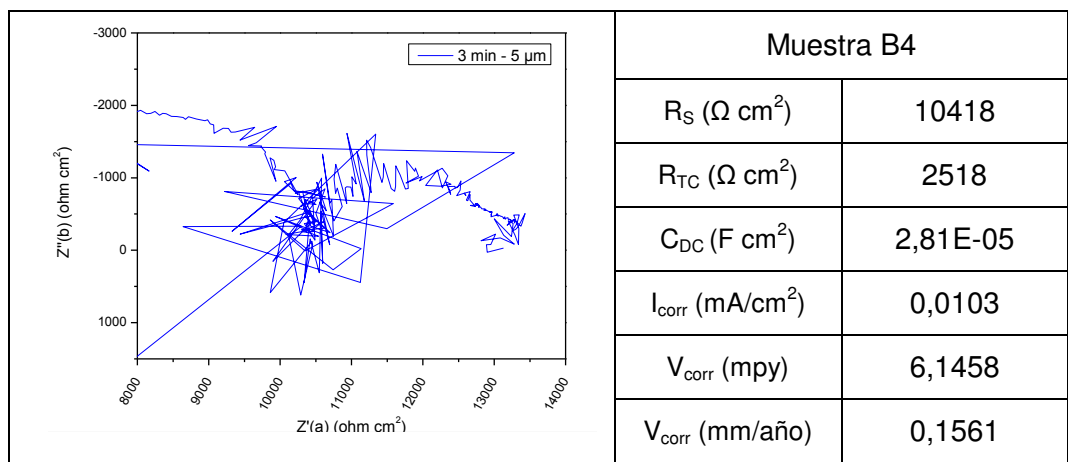
Lámina Desnuda (1018)



Muestras B

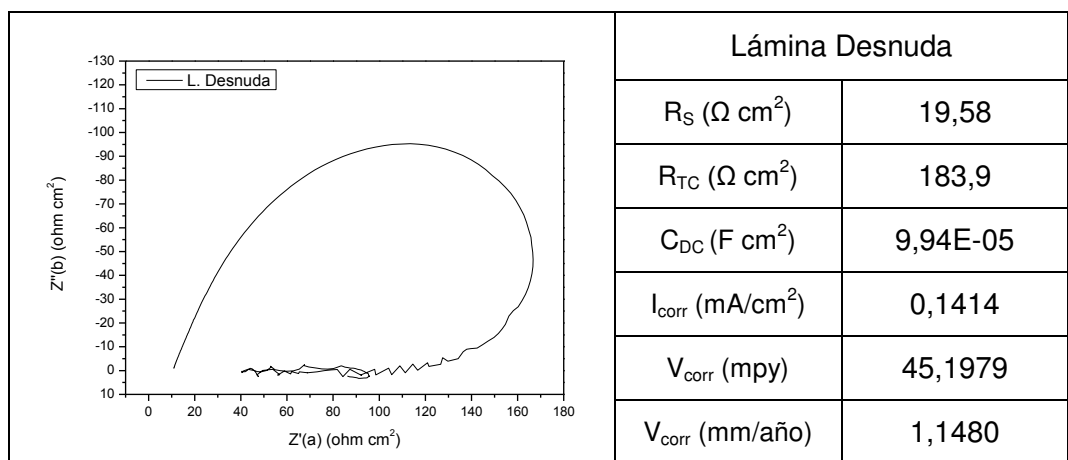


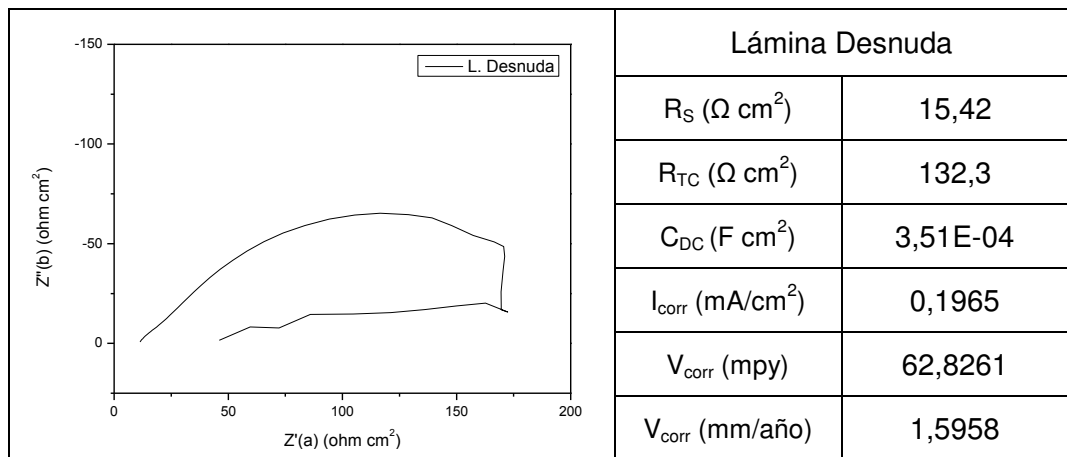




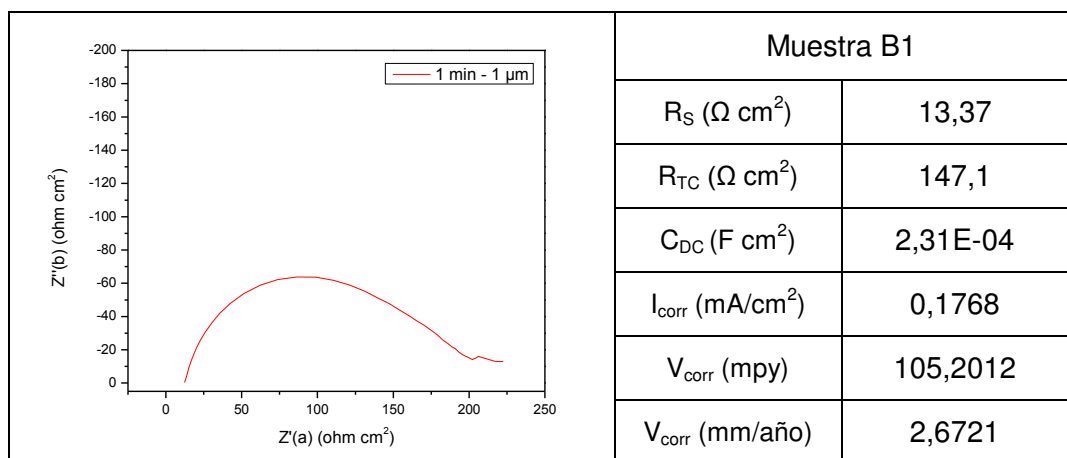
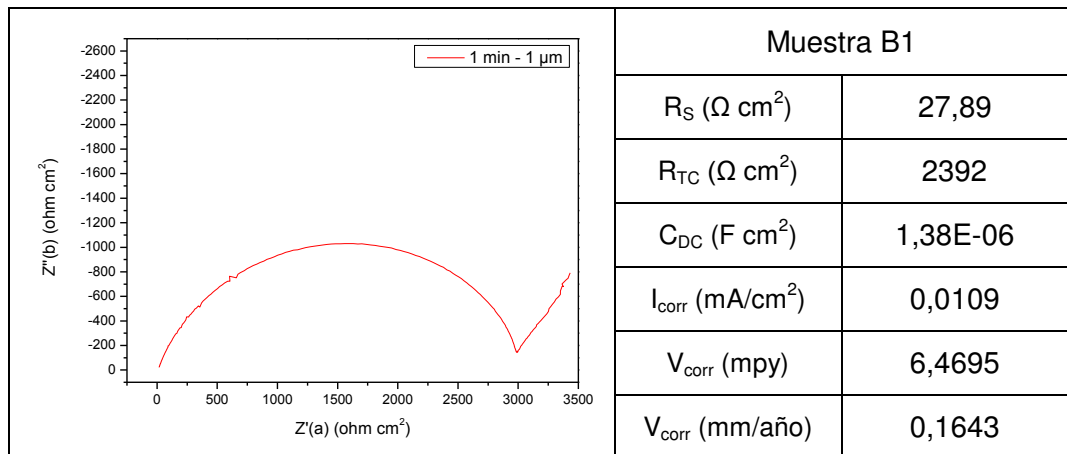
Solución NaCl 5% (EIE)

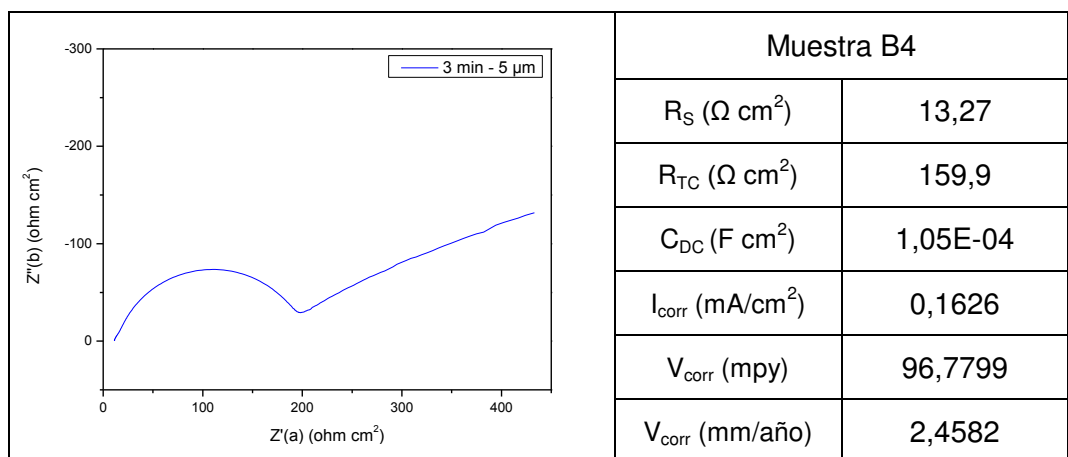
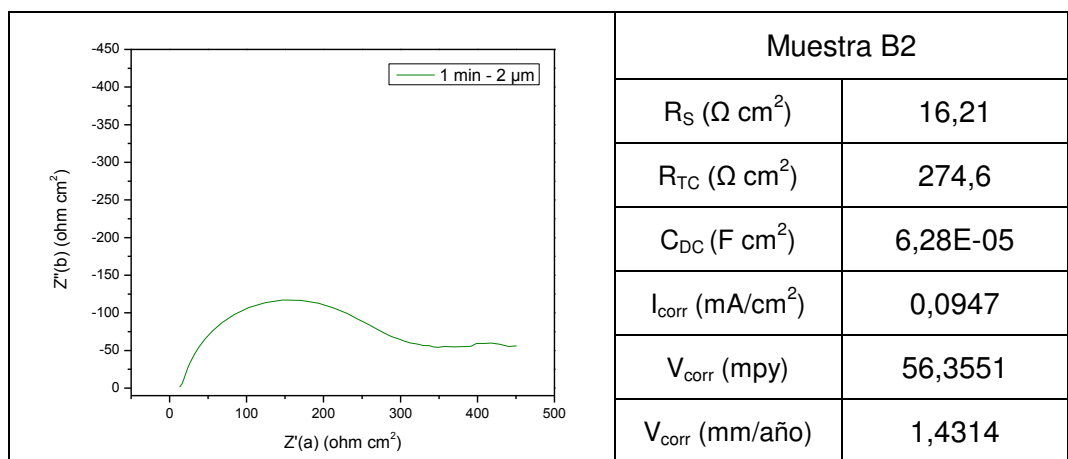
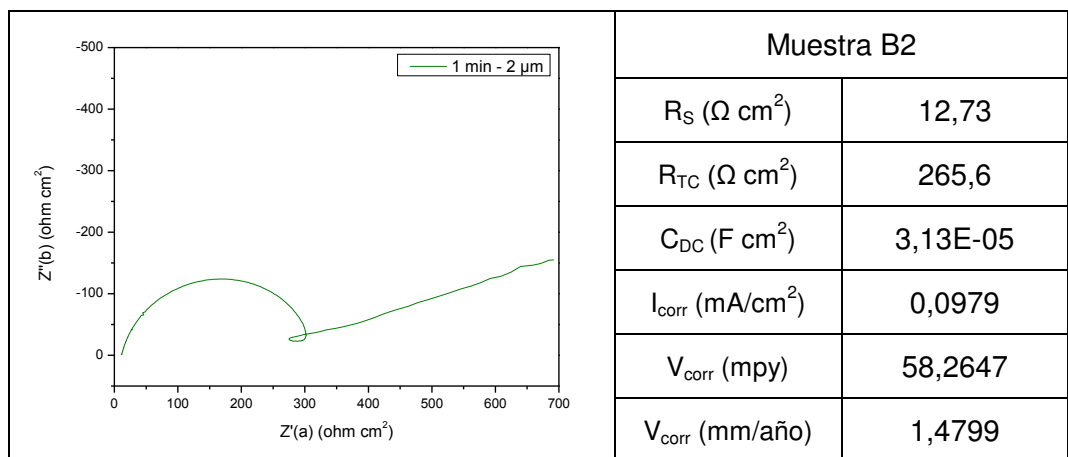
Lámina Desnuda (1018)

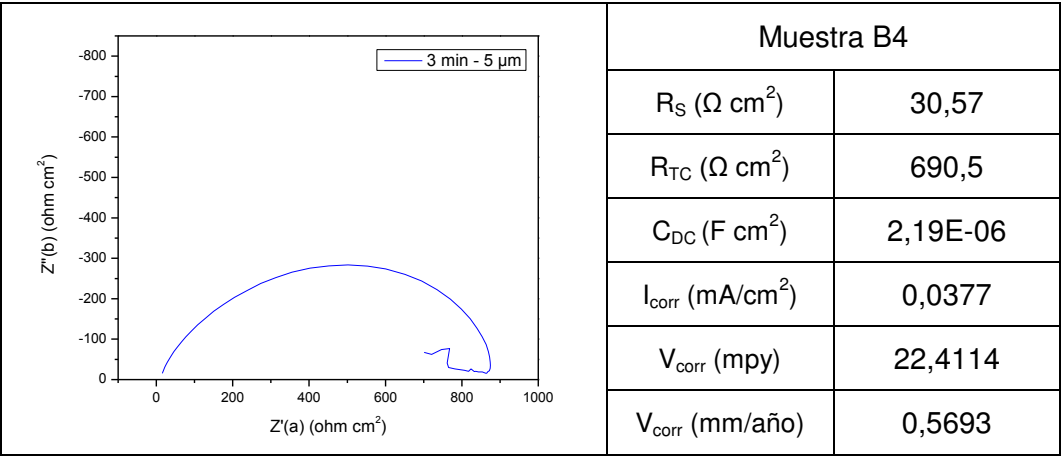




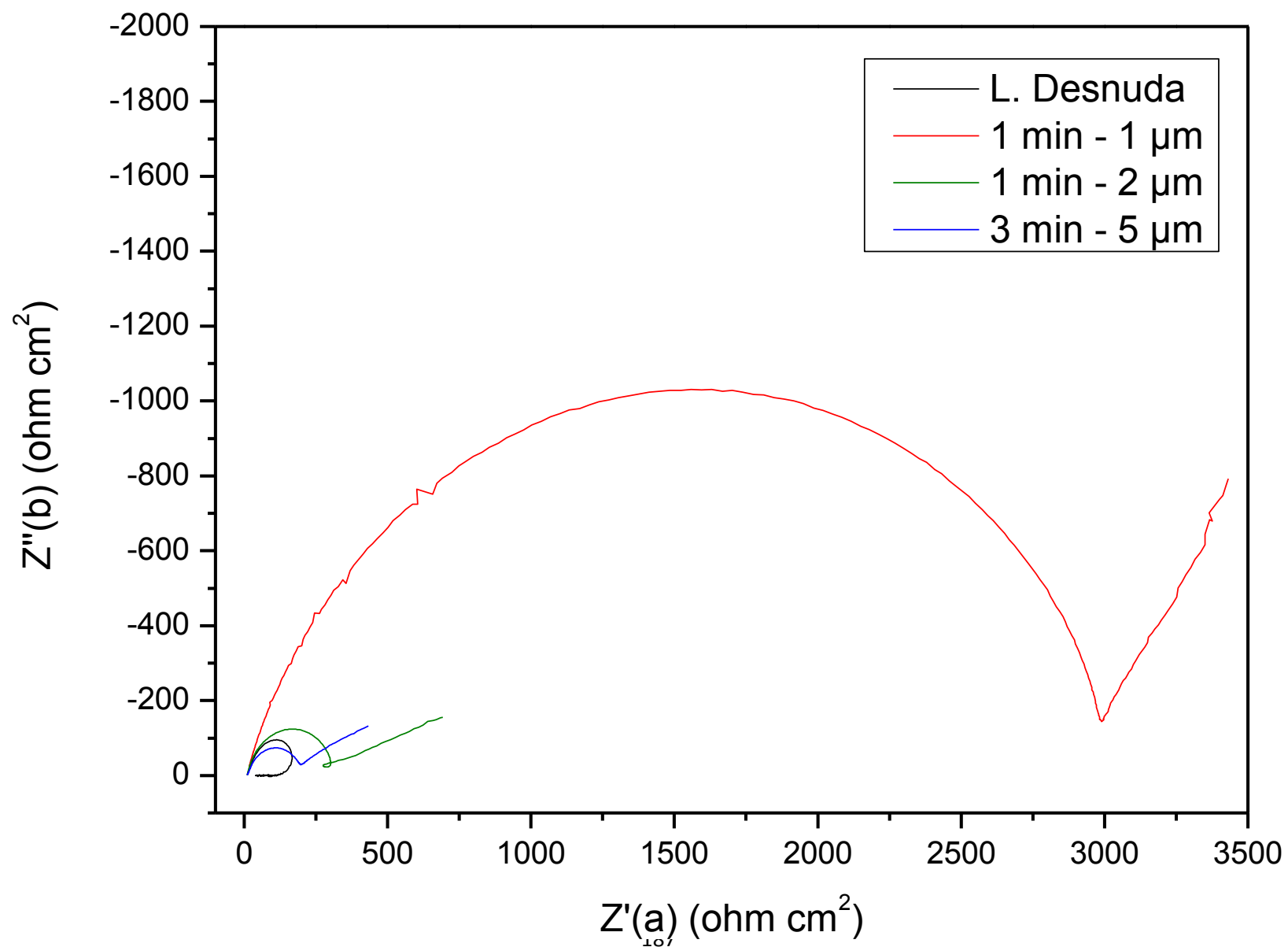
Muestras B



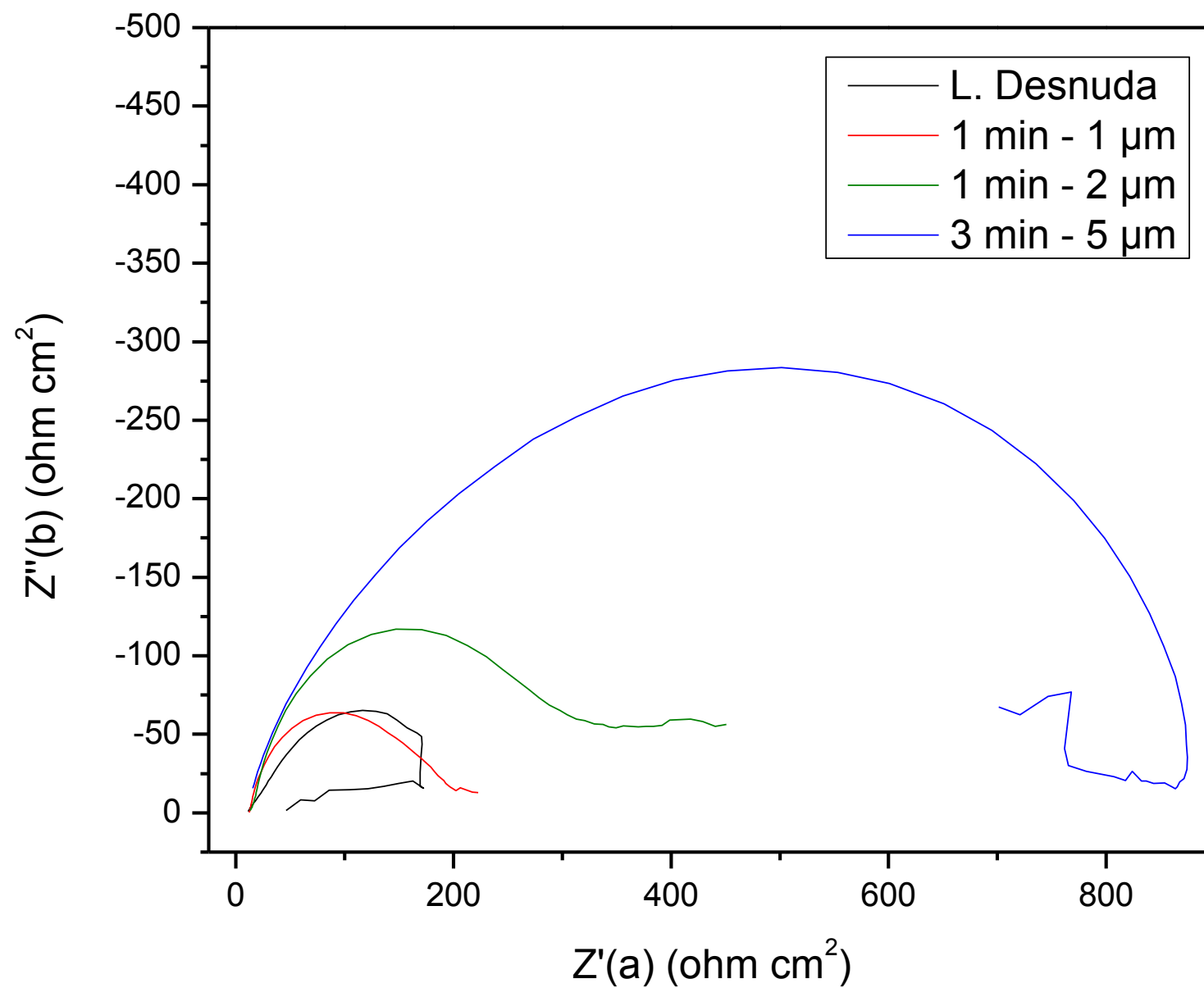




Comparación de Muestras B en solución de NaCl 5% (EIE)

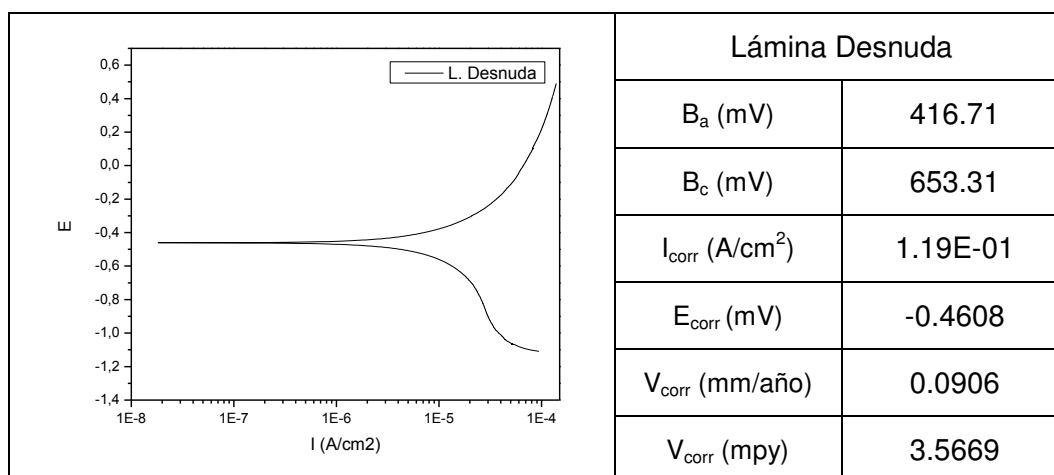
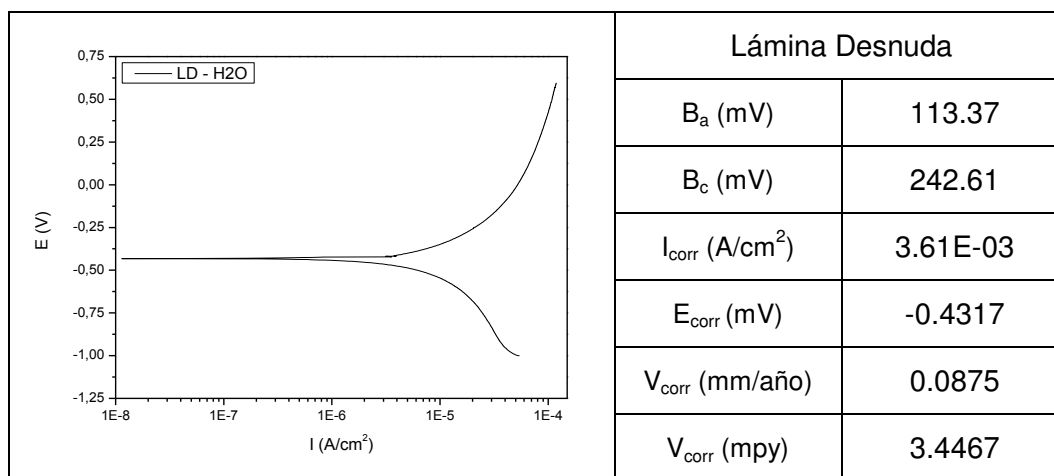


Comparación de Muestras B en solución de NaCl 5% (EIE)

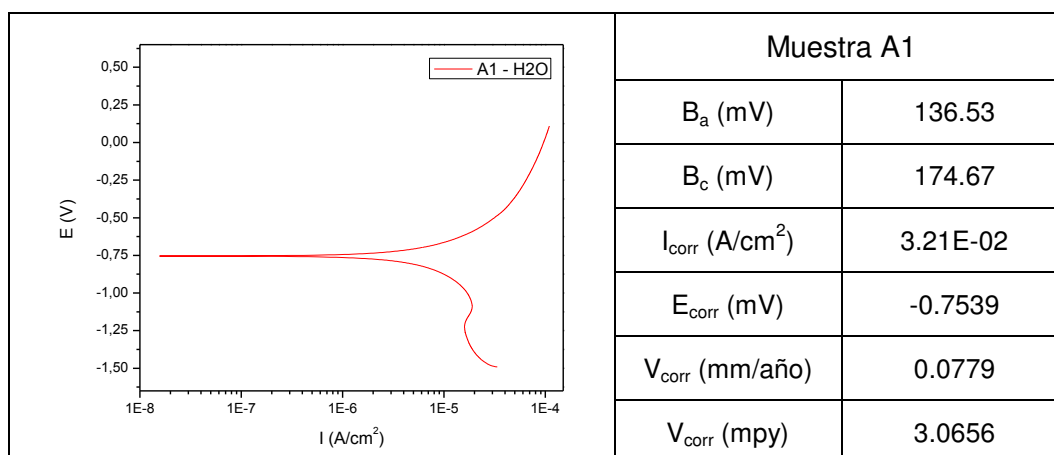


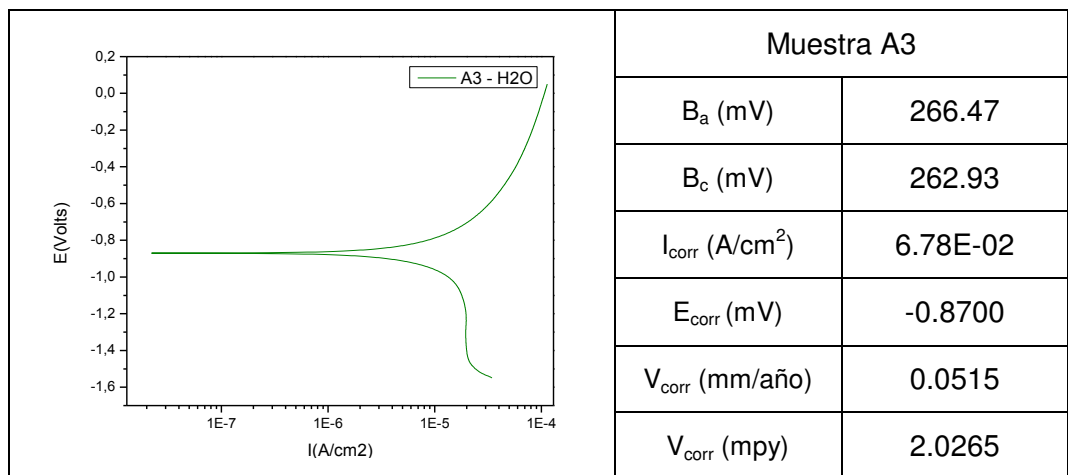
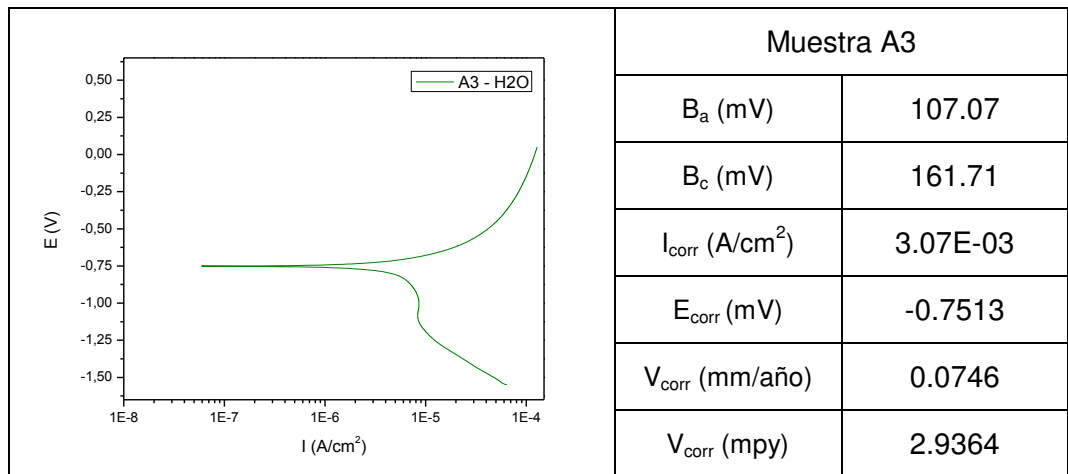
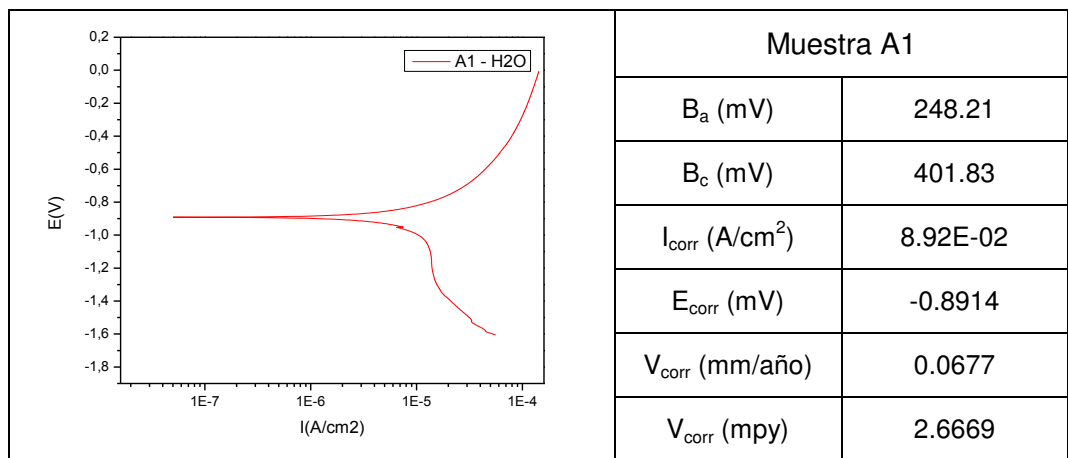
Solución de H₂O (CPP)

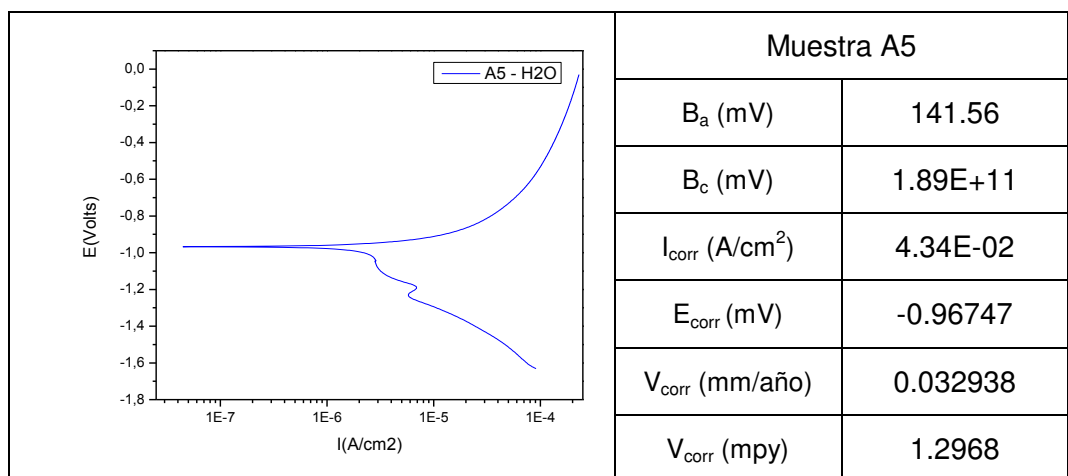
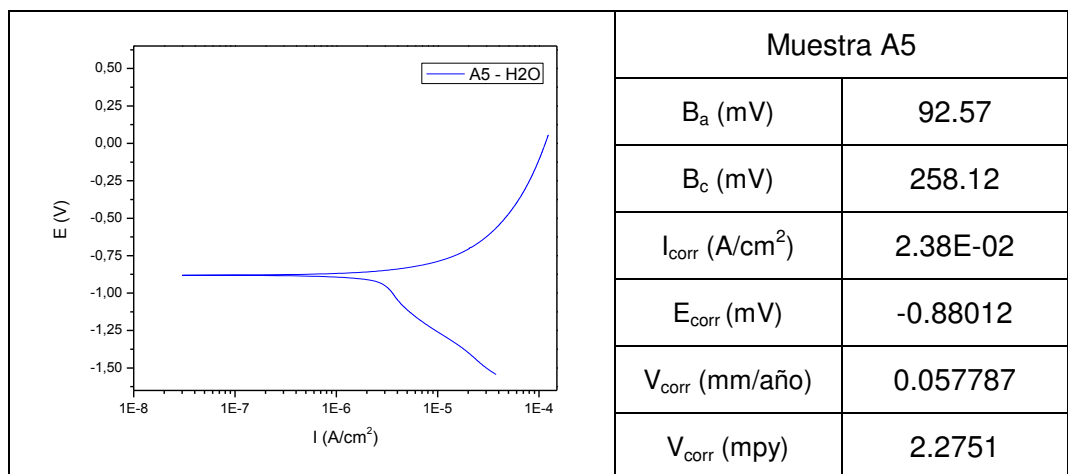
Lámina Desnuda (1018)



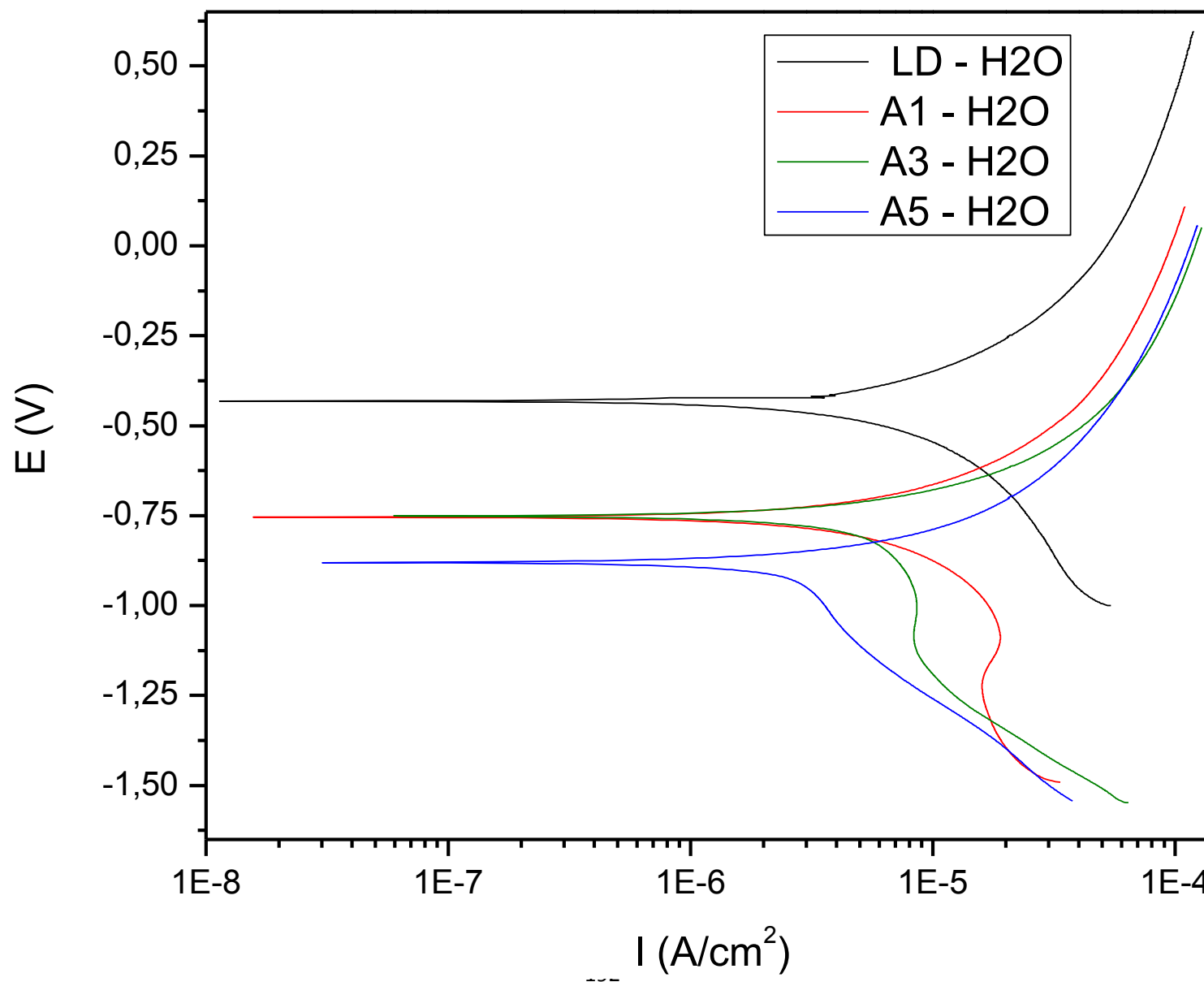
Muestra A



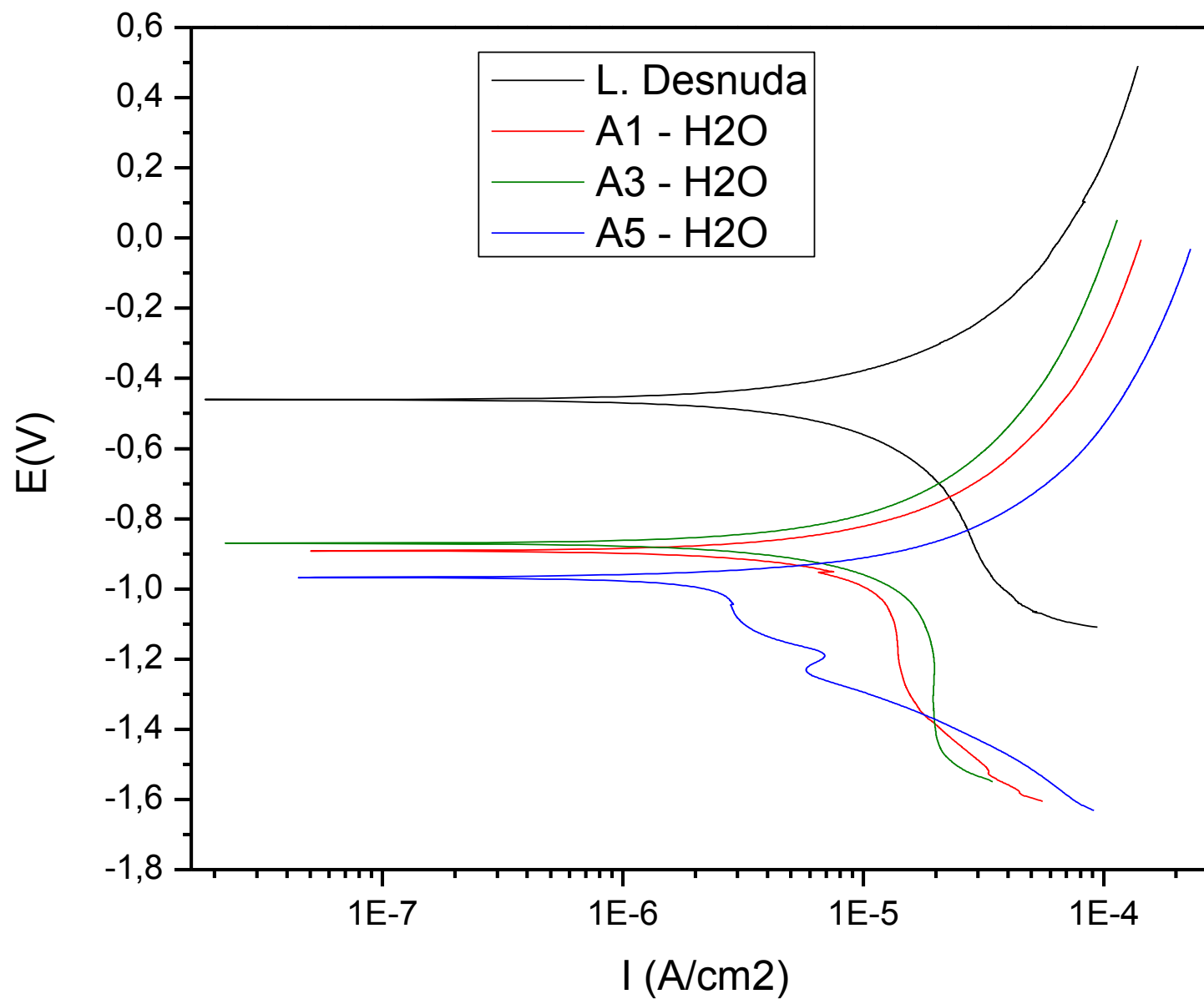




Comparación de Muestras A en solución de H₂O (CPP)

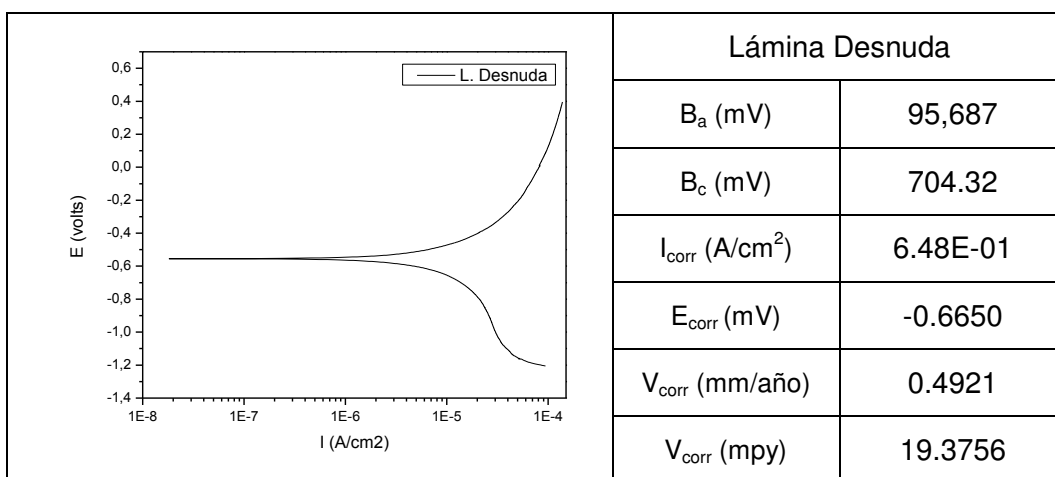
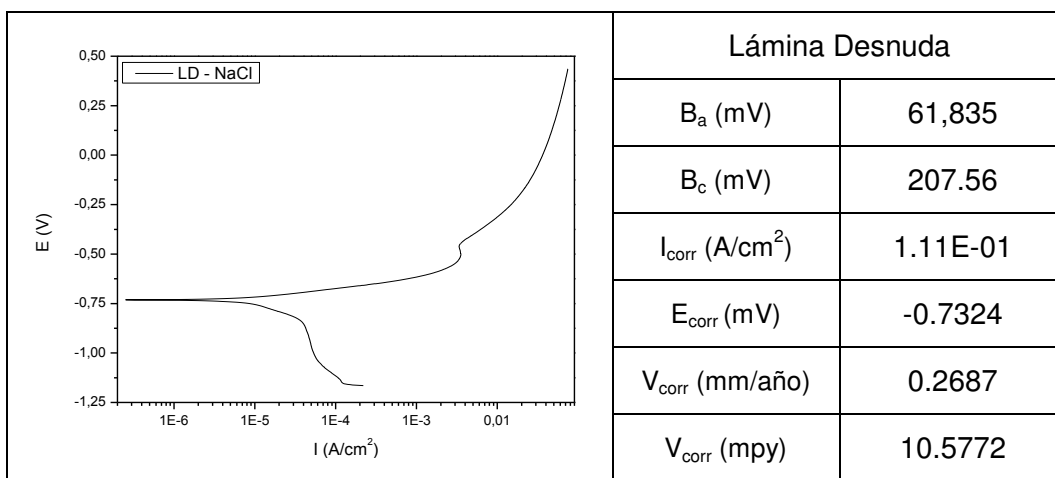


Comparación de Muestras A en solución de H₂O (CPP)

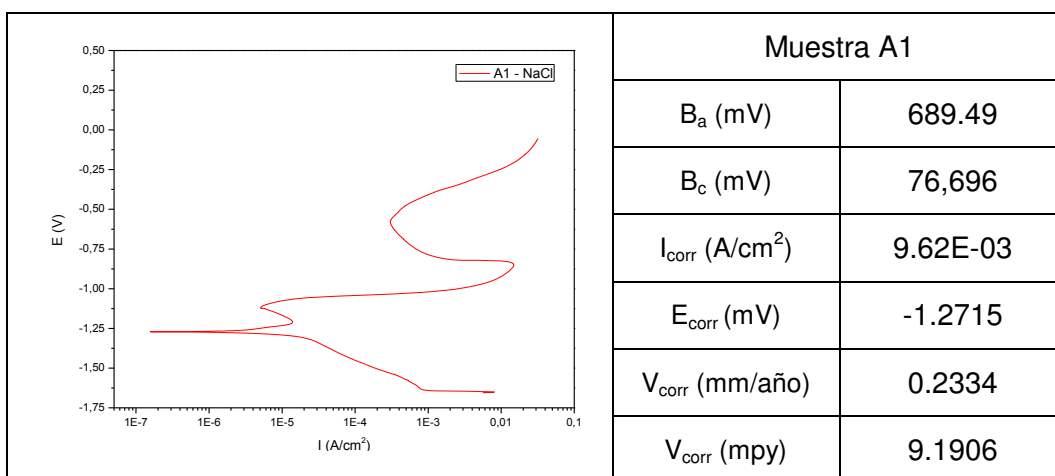


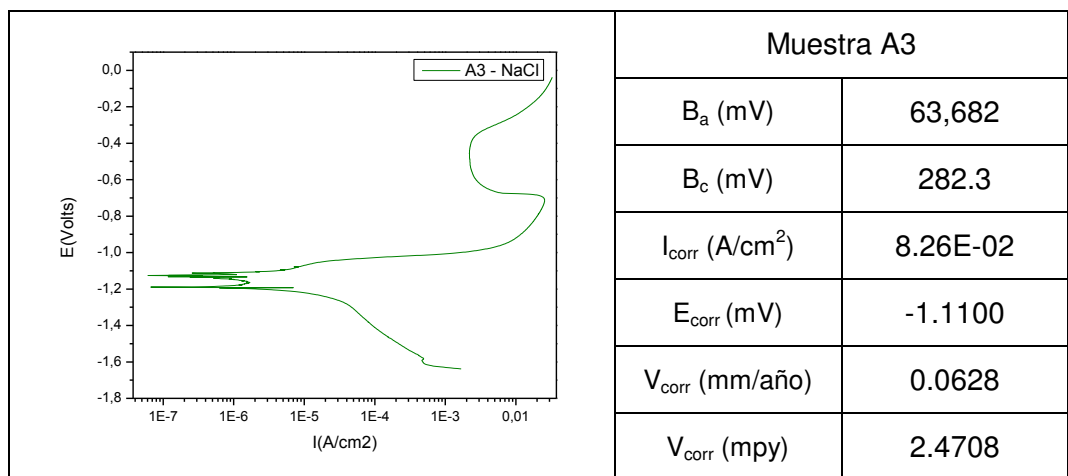
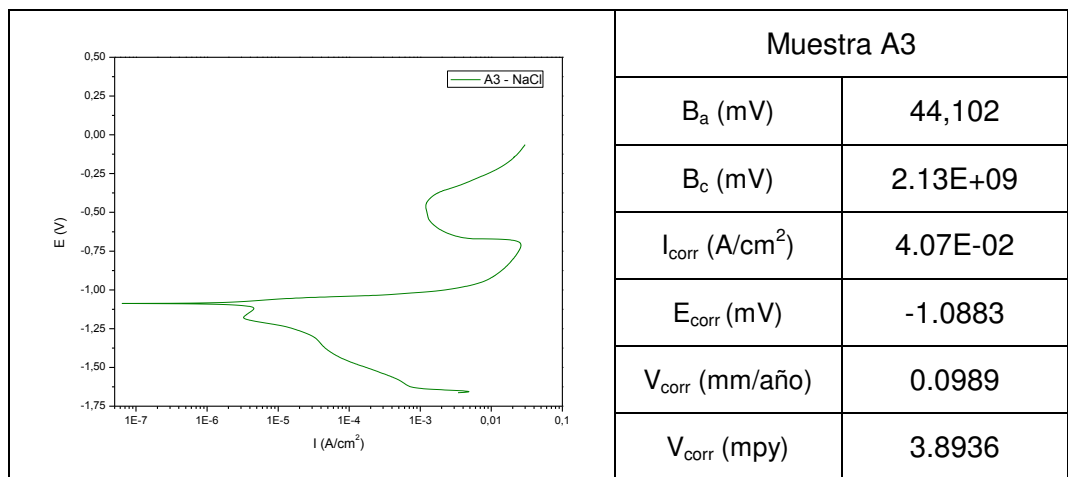
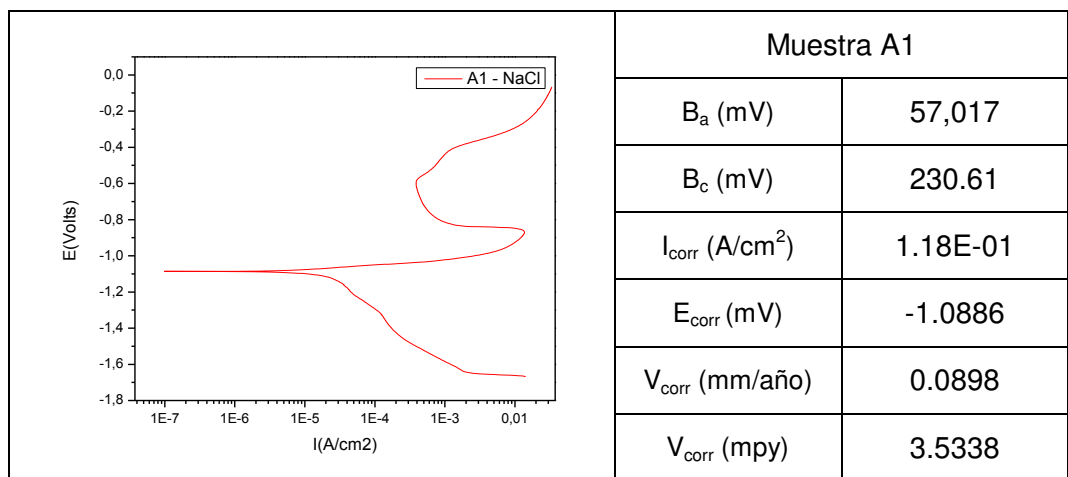
Solución NaCl 5% (CPP)

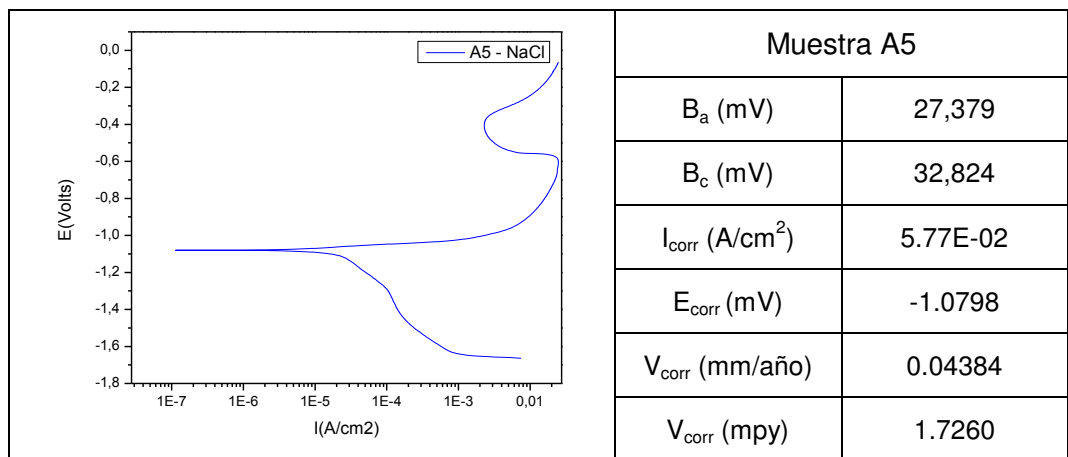
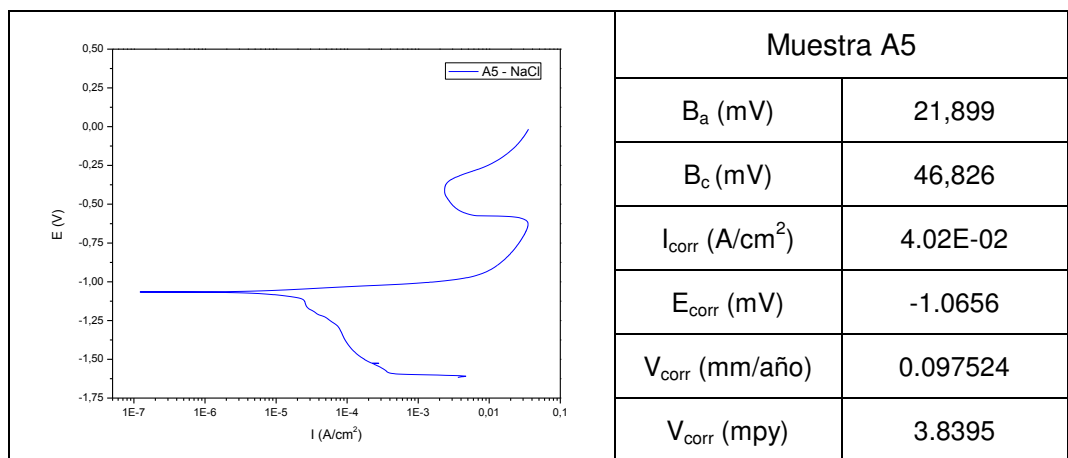
Lámina Desnuda (1018)



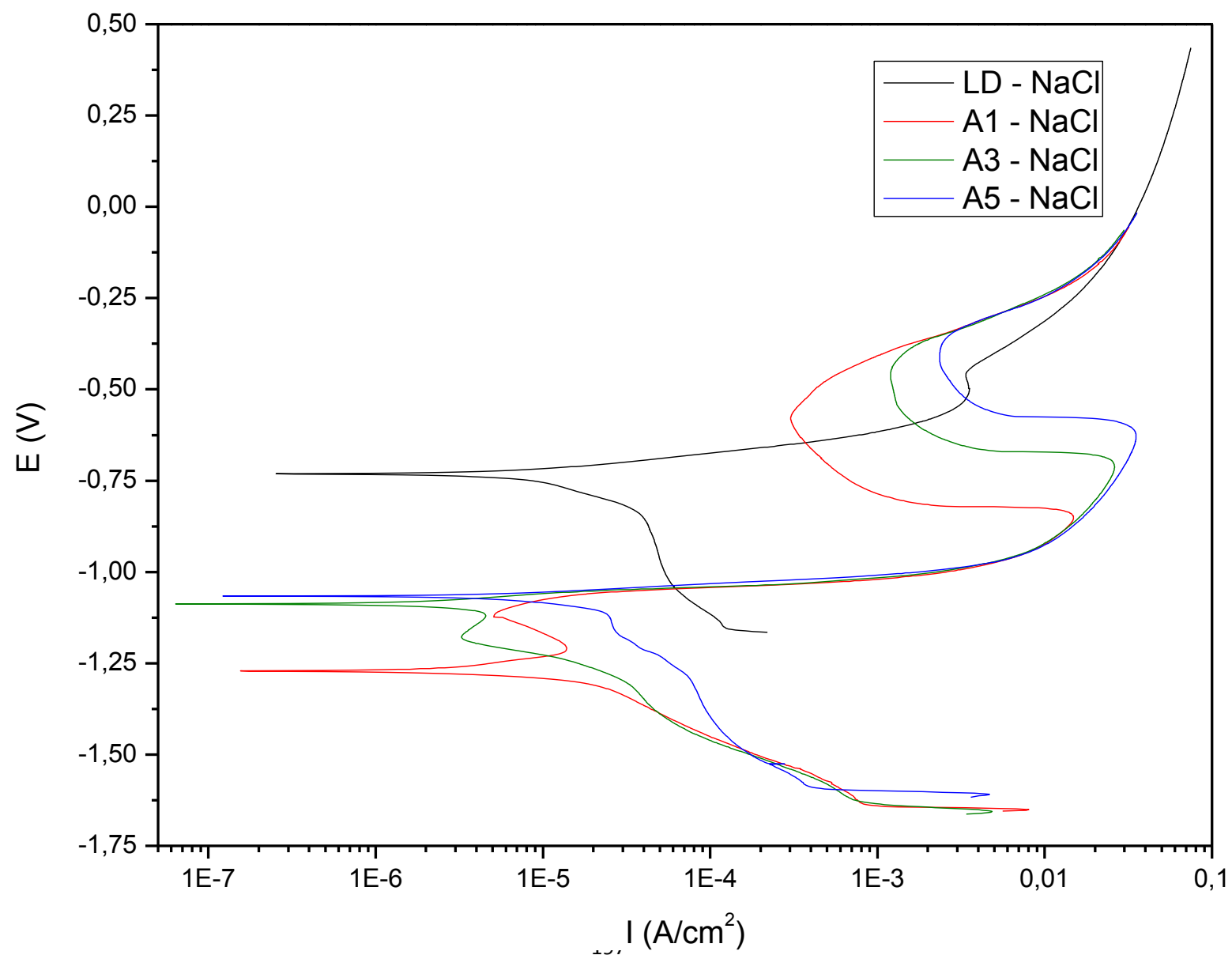
Muestra A



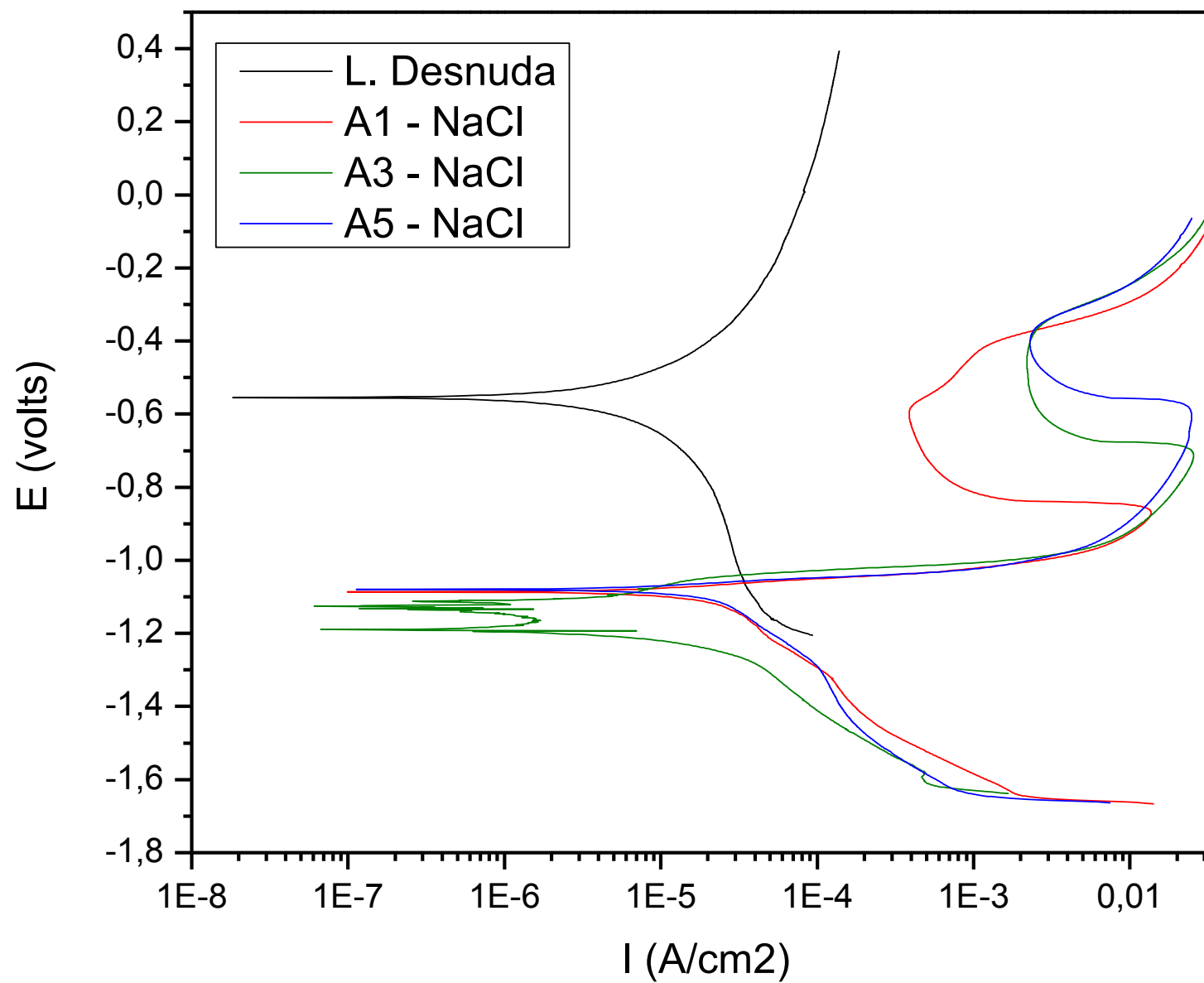




Comparación de Muestras A en solución de NaCl 5% (CPP)

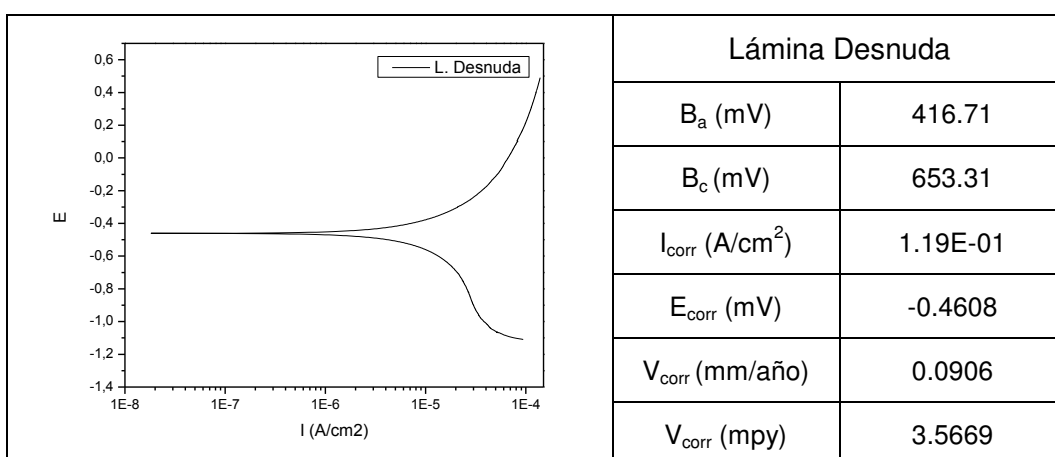
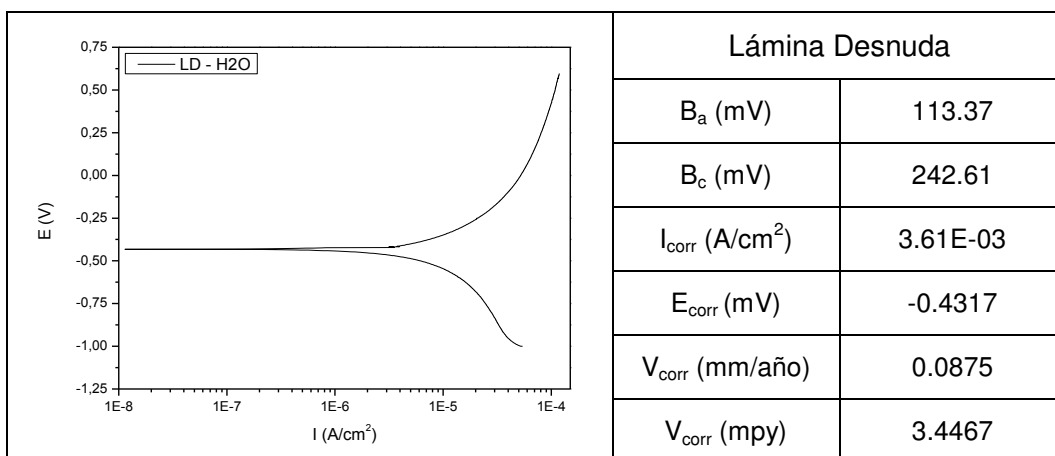


Comparación de Muestras A en solución de NaCl 5% (CPP)

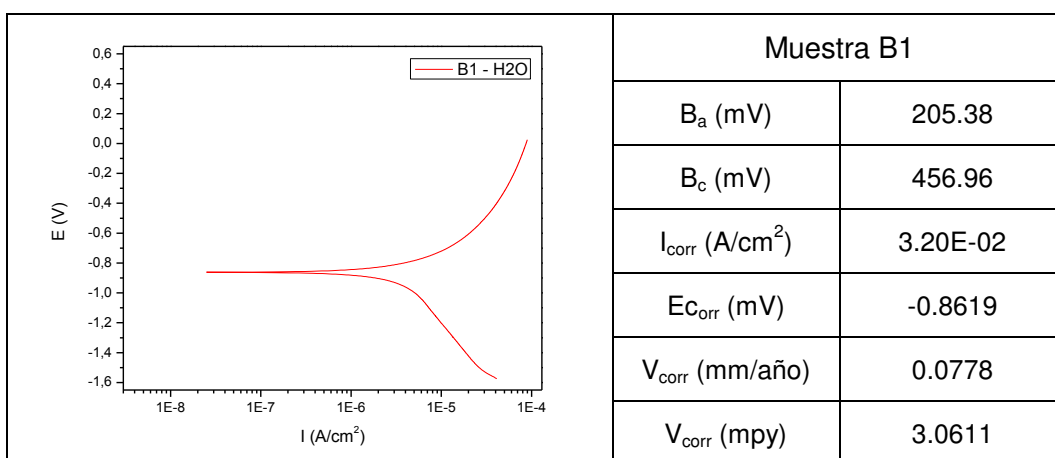


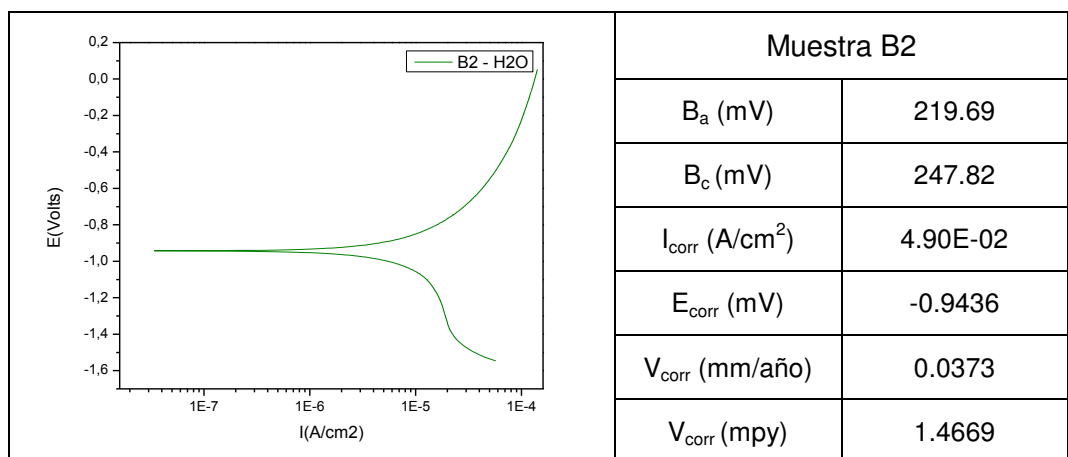
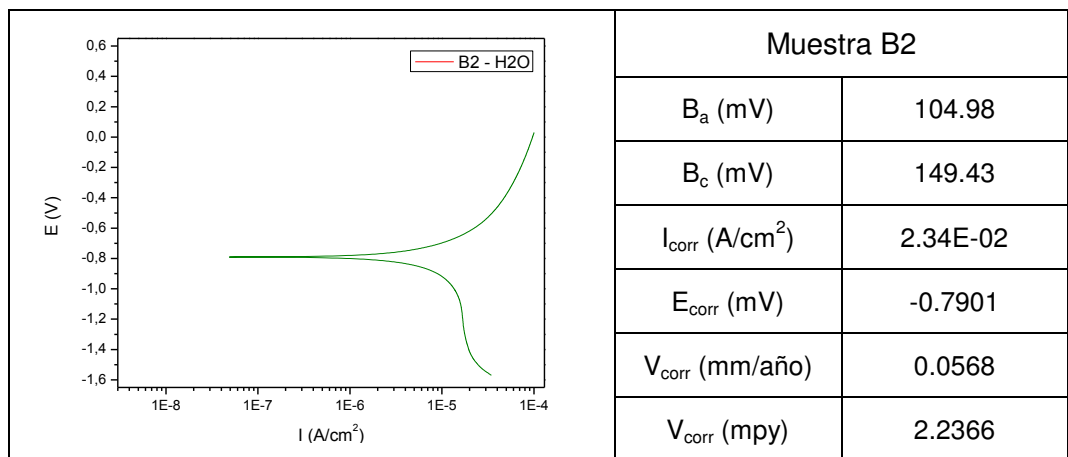
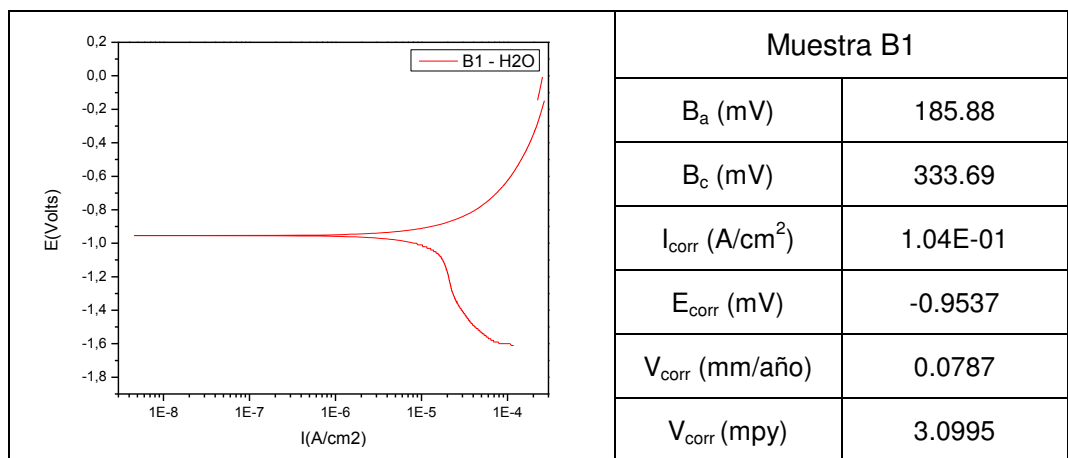
Solución H₂O (CPP)

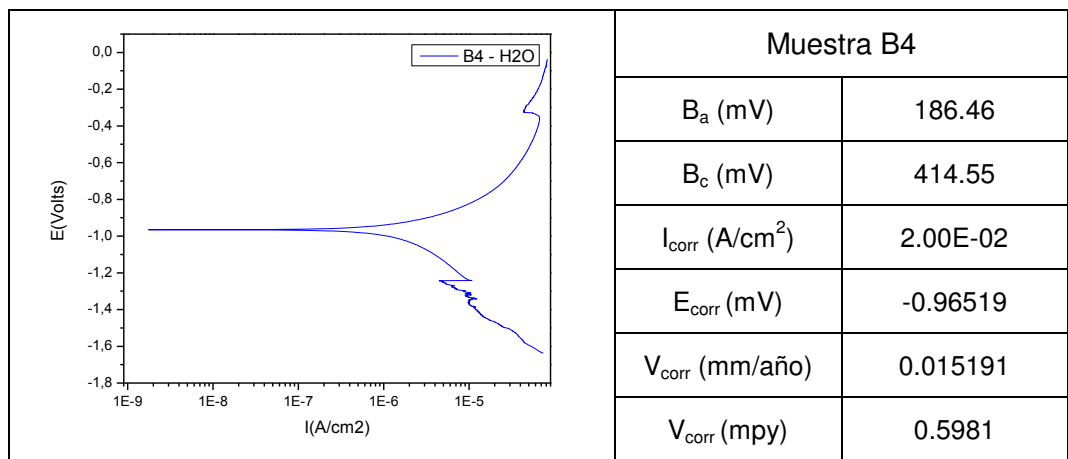
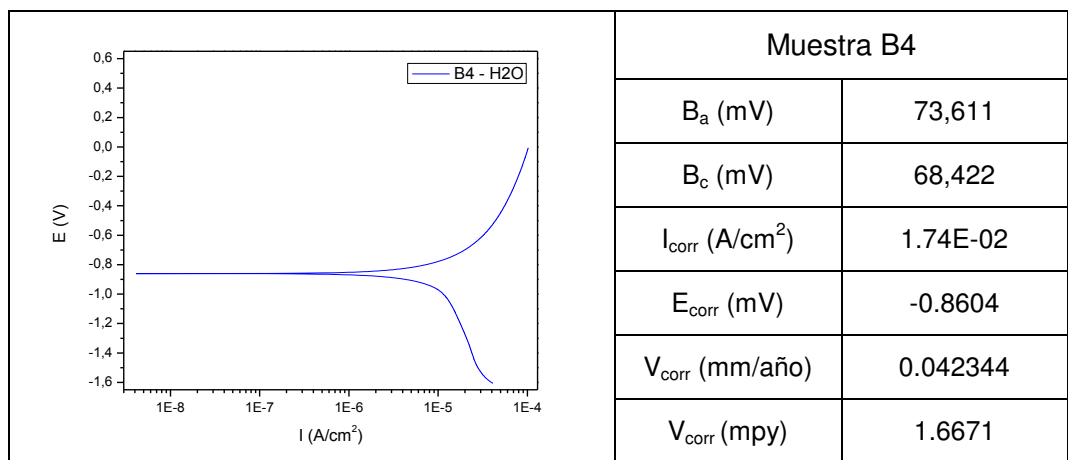
Lamina Desnuda (1018)



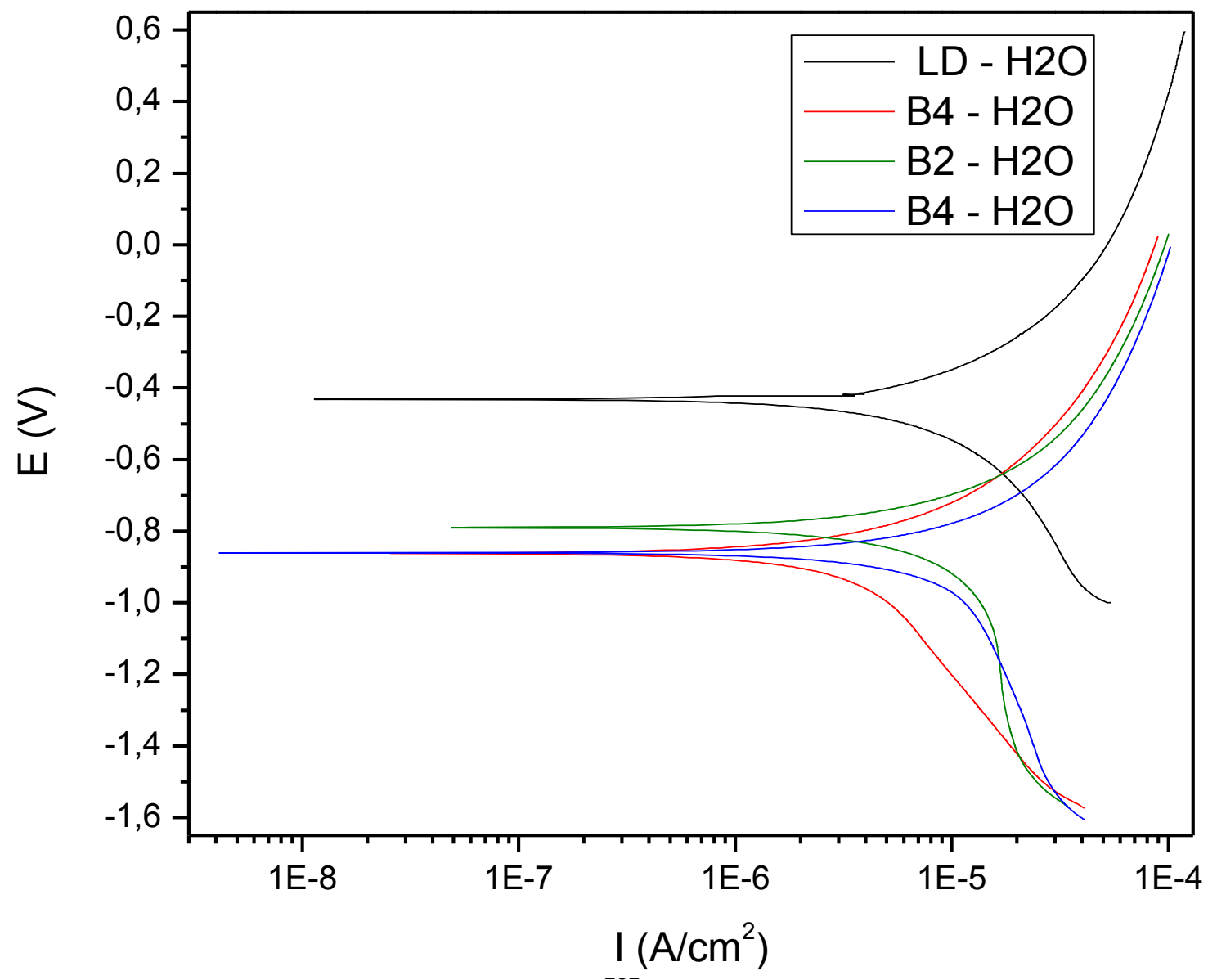
Muestra B



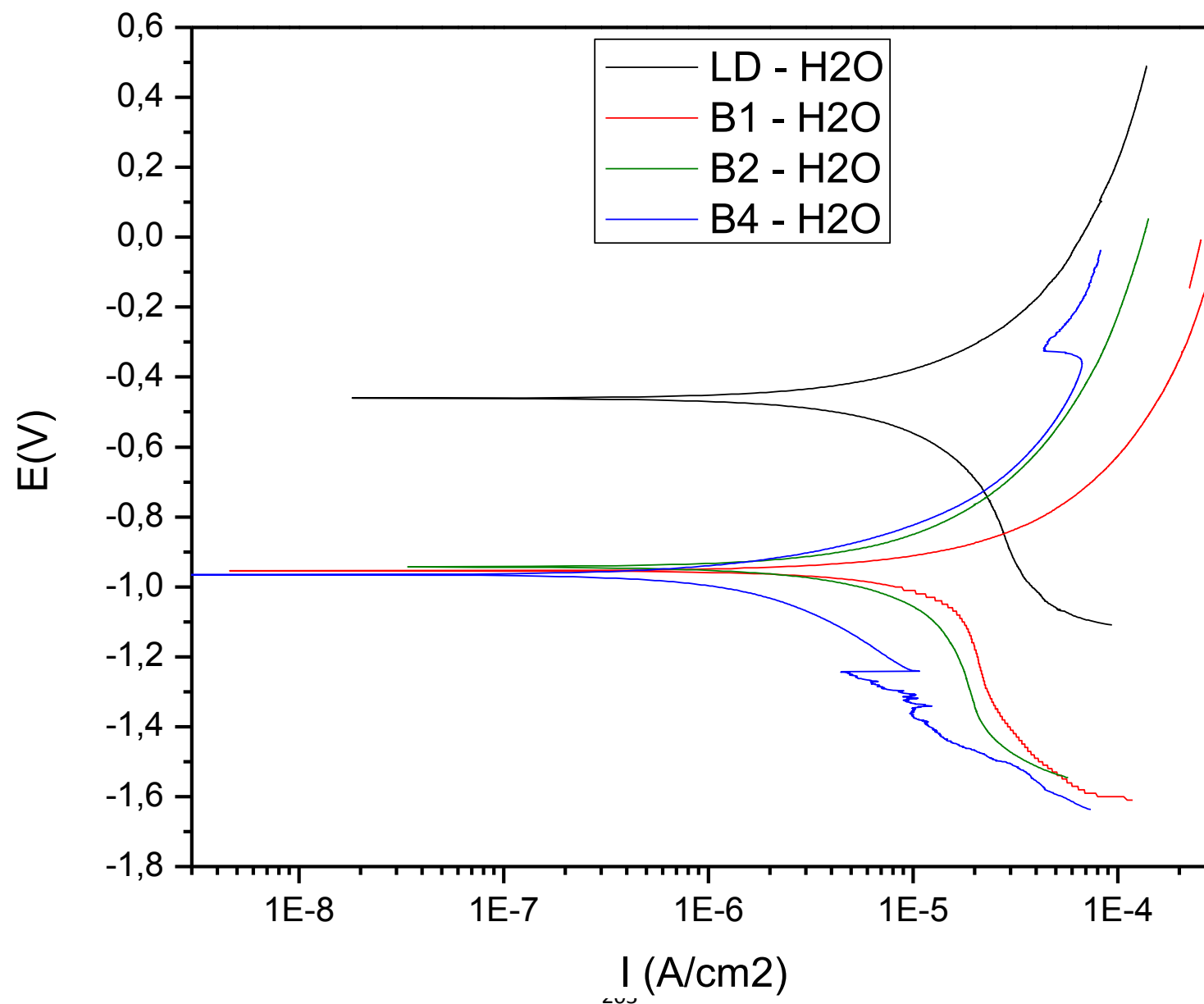




Comparación de Muestras B en solución de H₂O (CPP)

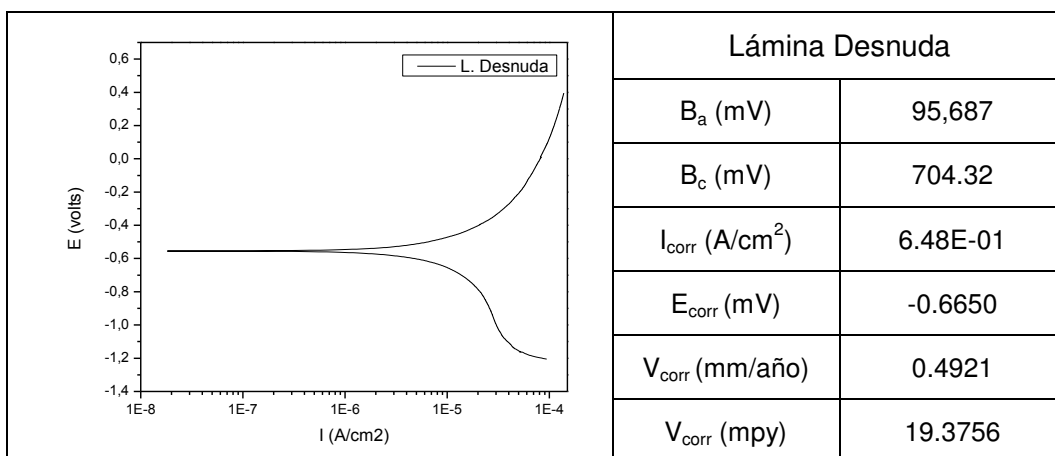
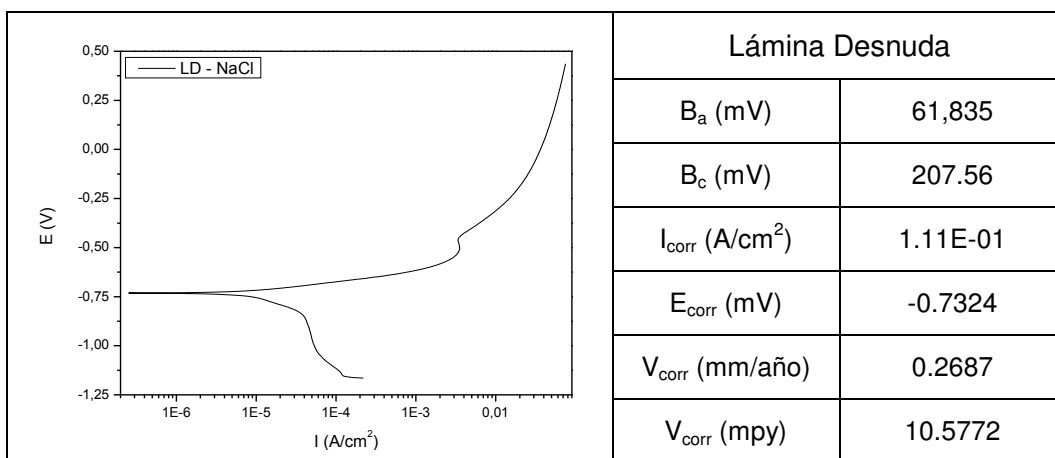


Comparación de Muestras B en solución de H₂O (CPP)

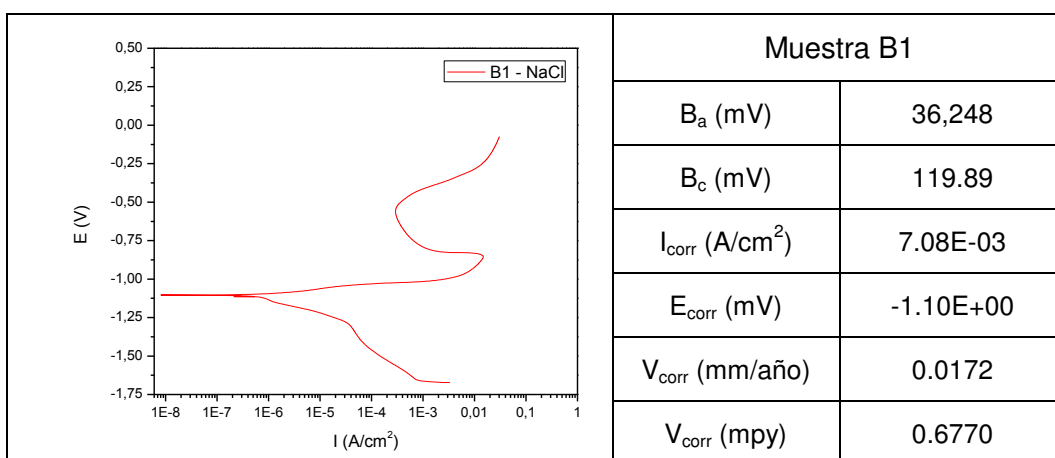


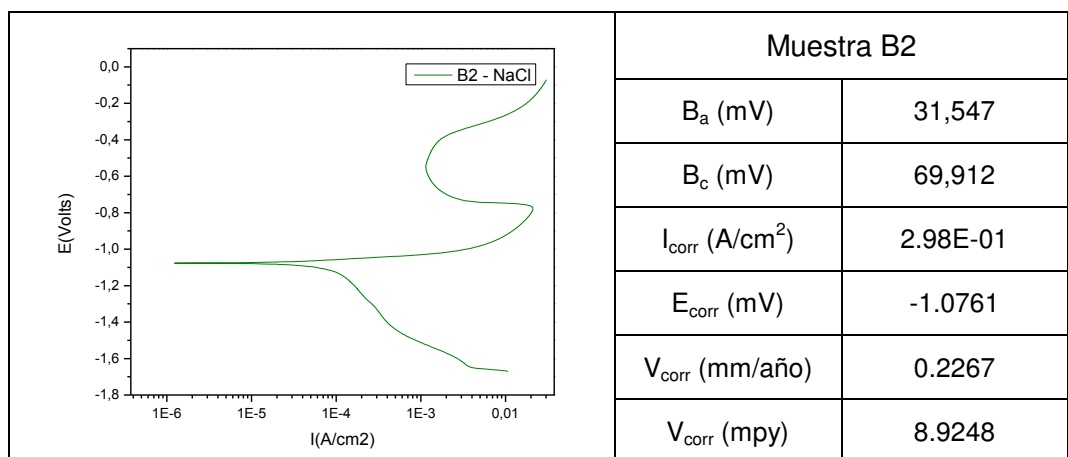
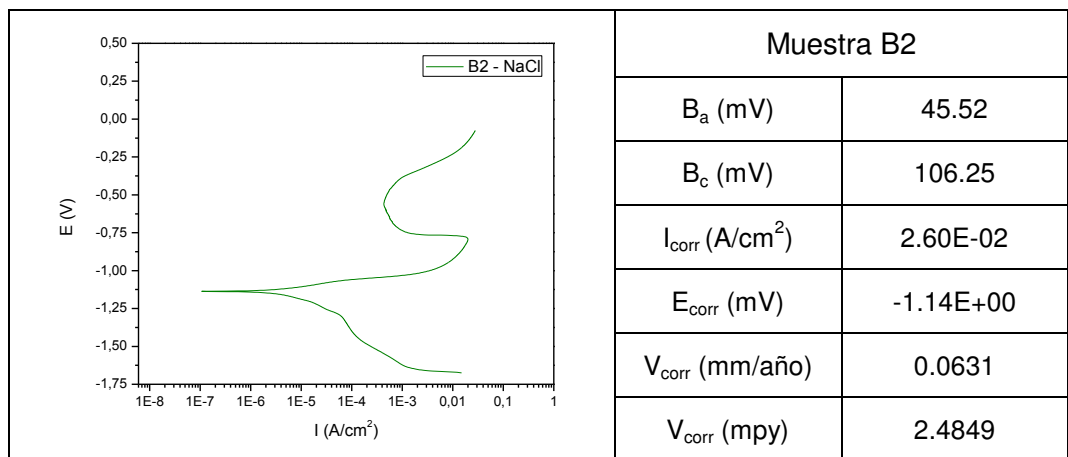
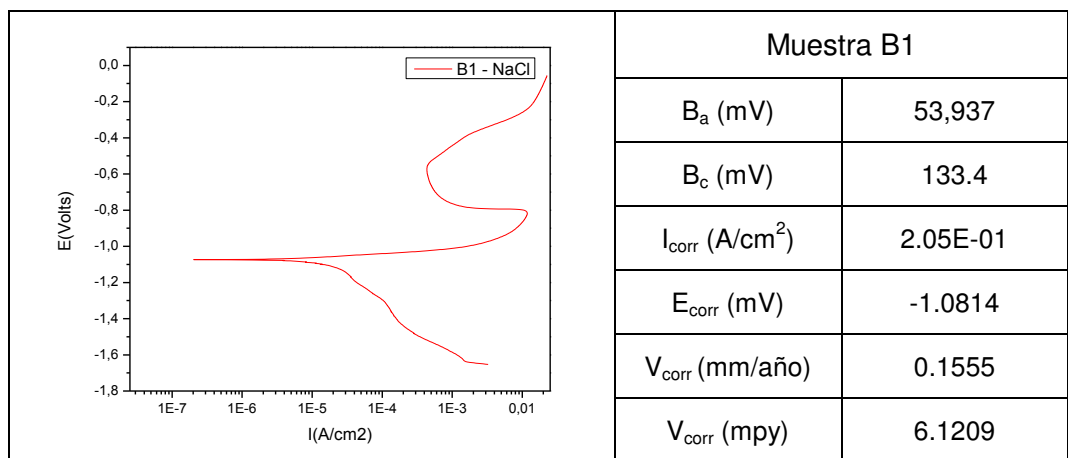
Solución NaCl 5% (CPP)

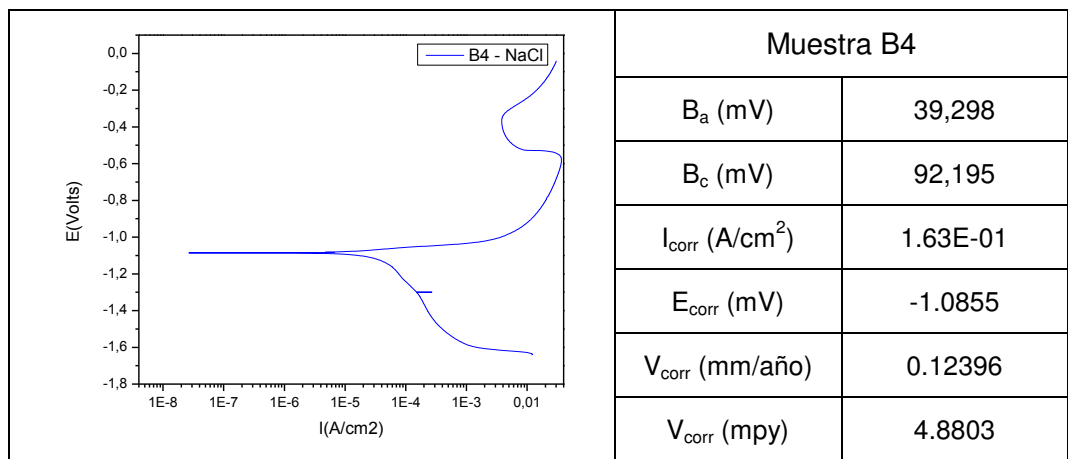
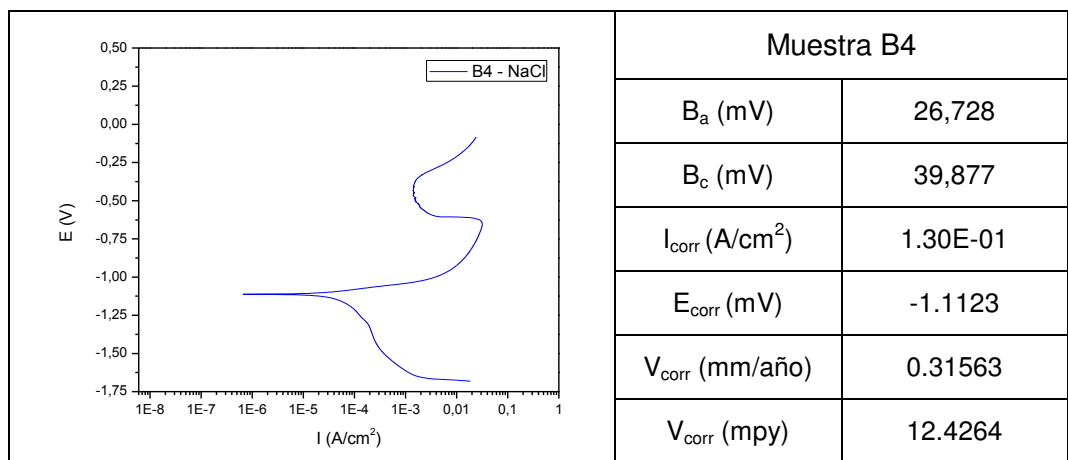
Lamina Desnuda (1018)



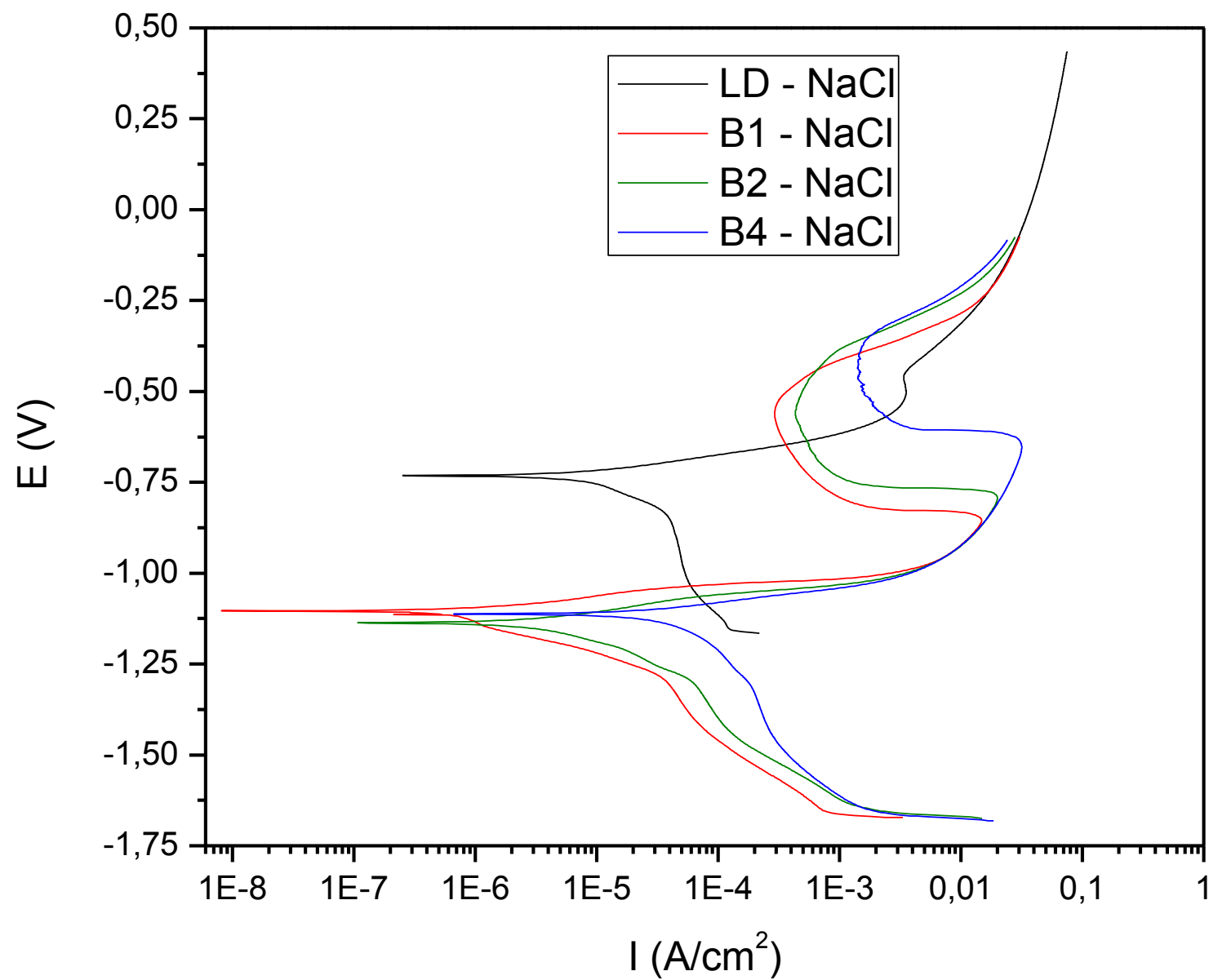
Muestra B







Comparación de Muestras B en solución de NaCl 5% (CPP)



Comparación de Muestras B en solución de NaCl 5% (CPP)

